



HAL
open science

Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports ("médias") - Application à la conception d'un photoréacteur pilote.

Raphaël Huchon

► **To cite this version:**

Raphaël Huchon. Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports ("médias") - Application à la conception d'un photoréacteur pilote.. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2006. Français. NNT: . tel-00139308

HAL Id: tel-00139308

<https://theses.hal.science/tel-00139308>

Submitted on 30 Mar 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

N° d'ordre : 305-2006

Année 2006

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 25 avril 2002)

Présentée et soutenue publiquement le 21 Décembre 2006

par

Raphaël Huchon

**ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DE CATALYSEURS DEPOSES SUR
DIFFERENTS SUPPORTS (« MEDIAS »)**

APPLICATION A LA CONCEPTION D'UN PHOTOREACTEUR PILOTE

Directeur de thèse : Jean Marie Herrmann

M. Jean Marc CHOVELON	PR	Président
M. Didier ROBERT	MCF	Rapporteur
M. Christian PETRIER	PR	Rapporteur
M. Jean-Marie HERRMANN	DR	Directeur de Thèse
Mme. Chantal GUILLARD	DR	
M. Eric PUZENAT	CR	

Président de l'Université

Vice-Président du Conseil Scientifique

Vice-Président du Conseil d'Administration

Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. COLLET

M. le Professeur J.F. MORNEX

M. le Professeur R. GARRONE

M. le Professeur G. ANNAT

M. G. GAY

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Techniques de Réadaptation

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

Directeur : M. O. ROBIN

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Directeur : M. le Professeur MATILLON

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU

Directeur : M. le Professeur H. PINON

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE

Directeur : M. le Professeur M. EGEA

Directeur : M. le Professeur H. PAROT LOPEZ

Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

Directeur : M. le Professeur M. C. COULET

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

Préambule

A Jean-Marie Herrmann, Directeur de Recherche, Directeur du Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement, Directeur de Thèse, fin linguiste et conseiller scientifique précieux ;

A Chantal Guillard, Directrice de Recherche et à Eric Puzenat, Chargé de Recherche, co-encadrants et correcteurs de ce travail de thèse, qui m'ont accueilli dans leur équipe ;

A Christian Pétrier, Professeur à l'Université de Savoie, et à Didier Robert, Maître de Conférence à l'Université de Metz, qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail de thèse ;

A Jean Marc Chovelon, Professeur à l'Université Lyon 1, qui a accepté de participer au jury de cette thèse ;

A la société EZUS pour son soutien financier ;

A Christian Duchamp, spécialiste en microscopie électronique, soutien technique quotidien, et milieu de terrain intraitable ;

A Christine Delbecque, fée du laboratoire, toujours prête à dépanner ;

A Laure, Frédéric, Antoine, Jana, Marcello, Laurence, Philippe, Carlos, Pierre, Daniel, Frédéric, Marieme, Marion, Pierre-Jean pour leur bonne humeur, leurs encouragements, les pauses café et les bons moments passés ensemble ;

A ceux que j'oublie ;

A mes amis, à ma famille et notamment Françoise, qui m'ont soutenu ;

A Dominique Magnant qui aurait lui aussi autrefois aimé soutenir sa thèse ;

A Laure, à mes parents, Florence et Alain, entourage indéfectible et correcteurs acharnés ;

A Estelle ;

MERCI !!!

Sommaire

Introduction

1	Objectif général.....	11
2	Présentation du travail effectué.....	11

Chapitre 1

Traitement d'effluents aqueux par photocatalyse.....13

1	Les Techniques d'Oxydation Avancée (TOA).....	15
1.1	Principe de fonctionnement des principales techniques d'oxydation avancée	16
1.1.1	Procédé Fenton.....	16
1.1.2	Procédé Photo Fenton	17
1.1.3	Procédé UV / Fe^{3+} – Oxalate / H_2O_2	17
1.1.4	H_2O_2 / UV	18
1.1.5	Ozonation.....	18
1.1.6	O_3 / UV	20
2	La photocatalyse hétérogène.....	20
2.1	Catalyse, catalyse hétérogène, photocatalyse : Définitions	20
2.2	Adsorption à la surface d'un matériau poreux	21
2.2.1	Transfert de masse et adsorption sur un solide	21
2.2.2	Le phénomène d'adsorption.....	22
2.2.3	Isothermes d'adsorption.....	24
2.2.4	Expressions mathématiques de quelques isothermes.....	26
2.3	Rappels sur les matériaux semi-conducteurs	32
2.4	Le photocatalyseur : TiO_2	34
2.5	Principe de la photocatalyse hétérogène	36
2.6	Le modèle de Langmuir Hinshelwood (LH).....	39
2.7	Les composés organiques traités par photocatalyse.....	40
2.7.1	Acides carboxyliques	40
2.7.2	Phénols, acide benzoïque et dérivés (composés aromatiques).....	41
2.7.3	Composés chlorés	43
2.7.4	Composés azotés.....	43
2.7.5	Composés soufrés	44
2.7.6	Substances humiques	45
2.7.7	Pesticides.....	47
2.7.8	Huiles	48
2.7.9	Colorants.....	48
3	Les réacteurs photocatalytiques	49
3.1	Catalyseurs.....	49
3.2	Géométries	50
3.2.1	Réacteurs photocatalytiques avec lumière artificielle.....	51
3.2.2	Réacteurs Solaires.....	52

4	La problématique du traitement photocatalytique d'effluents aqueux réels	55
4.1	Les lixiviats de décharge	55
4.1.1	Définition	55
4.1.2	Genèse des lixiviats	55
4.1.3	Production de lixiviats	58
4.1.4	Lixiviats et photocatalyse	59
4.2	Les composés pharmaceutiques dans les eaux naturelles	60
4.2.1	Sources de contamination de l'environnement par les composés pharmaceutiques	61
4.2.2	Les classes de substances pharmaceutiques retrouvées dans l'environnement	62

Chapitre 2

Matériel et méthodes.....67

1	Réactifs	69
1.1	Le phénol et trois de ses sous-produits de dégradation	69
1.2	Les acides humiques	70
1.3	Eaux	71
2	Matériaux	72
2.1	Millennium PC500	72
2.2	Papier non tissé 1049	73
2.3	Aiguilleté de silice « Quartzel »	74
2.4	Autres matériaux Saint Gobain	75
2.4.1	Aiguilletés non commerciaux	75
2.4.2	Tissu photocatalytique	76
3	Réacteurs	76
3.1	Réacteur 1L Batch	76
3.2	Réacteur CPC	78
3.3	Réacteur en escaliers à lit fixe et à film ruisselant ou Thin Film Fixed Bed Reactor (TFFBR)	79
3.4	Réacteur RPM (Radial Photocatalytic Module)	81
4	Appareillage analytique	84
4.1	HPLC	84
4.2	Analyseur de carbone organique total (COT)	85
4.3	Spectromètre UV-Visible	86
4.4	Radiomètre	86
5	Protocole expérimental	86
5.1	Cinétique d'adsorption d'un composé sur un catalyseur	86
5.2	Dégradation photocatalytique	88
5.3	Adsorption ou dégradation de phénol en présence d'acides humiques	89

Chapitre 3

Adsorption de composés organiques sur médias photocatalytiques.....91

1. Adsorption du phénol	94
1.1. Influence de la température.....	94
1.1.1 Adsorption sur PC500.....	94
1.1.2 Adsorption sur 1049.....	96
1.1.3 Adsorption sur aiguilleté de silice Quartzel.....	97
1.1.4 Adsorption sur aiguilleté 10%	98
1.1.5 Discussion.....	100
1.2. Isotherme d'adsorption du phénol et modélisation : exemple du PC500 à 20°C ...	101
1.3. Influence du support sur l'adsorption de phénol.....	103
1.4. Comparaison de l'adsorption sur deux types de catalyseurs supportés	106
1.5. Influence de la masse de TiO ₂ présente sur le support.....	108
1.6. Conclusion : Influence de l'adsorbant sur les isothermes d'adsorption du phénol à 20°C	110
2. Adsorption d'acides humiques	113
2.1. Influence de la température sur l'adsorption d'acides humiques.....	114
2.2. Isothermes d'adsorption des acides humiques : exemple du PC500	117
2.3. Comparaison de l'adsorption des AH sur PC500 en poudre ou supporté.....	119
2.4. Adsorption d'acides humiques : influence de la masse de TiO ₂ supporté.....	120
2.5. Discussion concernant l'adsorption d'acides humiques sur TiO ₂ en suspension ou supporté.....	123
3. Comparaison de l'adsorption des acides humiques et du phénol sur les différents matériaux.....	126
4. Adsorption combinée d'acides humiques et de phénol sur divers matériaux photocatalytiques	127
5. Conclusions de l'étude d'adsorption.....	129

Chapitre 4

Comparaison de l'activité de différents photocatalyseurs sur la dégradation photocatalytique de phénol en présence ou non d'acides humiques.....131

1 Dégradation photocatalytique du phénol par trois catalyseurs commerciaux : effet du support.....	135
1.1 Comparaison des efficacités photocatalytiques	135
1.2 Comparaison des mécanismes	136
1.3 Discussion et mise en relation des résultats avec l'étude d'adsorption	143

2	Effet de la masse de TiO₂ déposée à la surface d'un catalyseur supporté.....	146
2.1	Comparaison des cinétiques de dégradation.....	146
2.2	Discussion.....	150
3	Effet d'un perturbateur organique modèle sur la dégradation du phénol.....	151
3.1	Dégradation du phénol par PC500 en présence d'acides humiques.....	152
3.1.1	Effet de la masse d'acides humiques.....	152
3.1.2	Effet de la masse de PC500.....	158
3.1.3	Dégradation du phénol par aiguilleté de silice Quartzel en présence d'acides humiques.....	159
3.1.4	Dégradation du phénol par 1049 en présence d'acides humiques.....	160
3.2	Discussion.....	161
4	Conclusions.....	163
Chapitre 5		
Conception et caractérisation d'un réacteur photocatalytique pilote - Comparaison avec plusieurs réacteurs préindustriels existants.....		
<hr/>		
1	Caractérisation du réacteur RPM.....	168
1.1	Comparaison de médias supportés dans le réacteur RPM.....	168
1.2	Influence de la source lumineuse.....	173
1.2.1	Influence de la source lumineuse sur la vitesse de dégradation du phénol.....	174
1.2.2	Influence de la source lumineuse sur le mécanisme de dégradation du phénol.....	178
1.2.3	Utilisation de photons UVC pour la dégradation du phénol : photocatalyse ou photochimie ?.....	181
1.3	Influence de l'épaisseur de la lame d'eau.....	186
2	Utilisation de différents réacteurs pilotes pour l'étude de l'influence des paramètres de régime d'écoulement et de géométrie sur la dégradation du phénol.....	189
2.1	Caractéristiques techniques des différents réacteurs.....	189
2.2	Influence du débit : réacteur CPC.....	190
2.2.1	Résultats cinétiques.....	190
2.2.2	Influence sur le régime d'écoulement.....	192
2.2.3	Démonstration de l'indépendance de la cinétique de dégradation vis-à-vis du débit.....	193
2.2.4	Conclusions concernant la non-influence du débit sur la cinétique.....	195
2.3	Influence de la géométrie.....	196
3	Comparaison de l'efficacité de différents réacteurs pilotes pour la dégradation du phénol.....	198
3.1	Comparaison des cinétiques de dégradation.....	198
3.2	Comparaison des mécanismes réactionnels dans les différents réacteurs.....	202
3.3	Comparaison du rendement énergétique des différents réacteurs.....	204

4	Conclusions.....	206
5	Perspectives	208
5.1	Optimisation de l'épaisseur de la lame d'eau	208
5.2	Passage d'un lit catalytique léché à un lit traversant ou hybride.	208
5.3	Traitement d'effluents réels	208
5.4	Utilisation de plusieurs RPM en série ou parallèle	209

Conclusions générales.....211

Référence bibliographiques.....217

Annexes231

Annexe 1 : Dimensions et masses théoriques des échantillons de photocatalyseurs utilisés dans les différents réacteurs.....233

Annexe 2 : Analyses EDX de la surface de fibres d'aiguilleté de Silice Quartzel et d'aiguilleté de silice vierge.....234

Annexe 3 : Liste des abréviations.....238

Annexe 4 : Réacteur prototype final du projet Aquacat.....239

Annexe 5 : Incertitudes expérimentales.....240

Introduction

1.1 Objectif général

Notre planète est en grande partie recouverte d'un liquide qui fait son originalité : l'eau. Les réserves aquatiques terrestres se chiffrent à environ $14 \cdot 10^{17} \text{ m}^3$, dont 97,2 % sont contenus dans les mers et les océans. L'eau douce ne représente qu'une faible part de ce total (2,8%) ; on estime que la terre en contient environ $39 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$ répartis dans les glaciers, les lacs, les rivières, les réserves souterraines et l'atmosphère. La consommation d'eau douce en France se chiffre à $32 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ par an, dont environ 15% pour la consommation humaine, 12 % pour l'industrie, 11 % pour l'agriculture et 60% pour la production d'énergie électrique^{1*}.

Si l'eau destinée à refroidir les centrales thermiques et nucléaires est utilisée et rejetée sans avoir été polluée, il n'en va pas de même pour l'eau domestique, industrielle ou agricole. Lors de son utilisation, elle se charge en polluants de nature diverse (composés organiques, composés minéraux en solution, matières colloïdales et particulaires, gaz dissous) et doit donc être traitée en vue de sa réutilisation ou de son rejet dans le milieu naturel. La prise de conscience citoyenne et politique de l'importance de notre environnement et les progrès des techniques de traitement ont permis l'amélioration de la qualité de nos rejets, mais la mise en place de normes toujours plus sévères entraîne un fort intérêt pour le développement de nouveaux systèmes épuratoires.

De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des 20 dernières années parmi lesquels les Techniques d'Oxydation Avancée (TOA), très intéressantes pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif ou procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en CO_2 et autres composés minéraux tels que Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , etc. La photocatalyse fait partie de ces TOA. C'est un procédé d'oxydation catalytique mettant en jeu un photocatalyseur solide et le rayonnement ultraviolet. Elle permet entre autre la dégradation de molécules en phase aqueuse ou gazeuse et a déjà prouvé son efficacité pour la minéralisation complète de nombreux polluants des eaux comme les pesticides ou les colorants.

Si le procédé d'oxydation photocatalytique est maîtrisé en conditions de laboratoire, il nécessite, à présent, des recherches supplémentaires dans le domaine du génie des procédés pour en faire une alternative aux techniques d'oxydation avancée actuellement utilisées en traitement d'eau et d'effluents aqueux ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV).

1.2 Présentation du travail effectué

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui présentera brièvement les techniques d'oxydation avancée existantes, puis détaillera le principe, la mise en œuvre et quelques applications de la photocatalyse. Nous dresserons dans une troisième partie un état de l'art des différents types de réacteurs photocatalytiques existants. Enfin, les effluents cibles de ce travail, lixiviats de décharge, effluents hospitaliers et eaux naturelles chargées en produits pharmaceutiques seront présentés, et les problèmes posés par leur traitement photocatalytique seront discutés.

Le second chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique, les catalyseurs et réacteurs photocatalytiques utilisés y seront présentés.

Le chapitre 3 détaillera l'étude de l'adsorption de phénol à la surface de TiO_2 . Les résultats cinétiques obtenus en faisant varier plusieurs paramètres (concentration initiale, nature du support de TiO_2 , présence d'un composé perturbateur) seront présentés et discutés.

Le chapitre 4 sera consacré à l'étude de la dégradation de phénol par différents médias photocatalytiques dans un réacteur de laboratoire, de volume 1L, parfaitement agité.

Enfin, le chapitre 5 présentera la conception et la mise en œuvre d'un nouveau type de photoréacteur pilote développé au cours de ce travail. Il sera caractérisé en terme d'efficacité cinétique de dégradation de phénol. Différents médias photocatalytiques ont été testés dans ce pilote. Il sera enfin comparé en terme de cinétique de traitement et de rendement énergétique avec les autres photoréacteurs disponibles au laboratoire.

^{1*} **Centre d'Information de l'Eau**, *En Ligne* : www.cieau.com

Chapitre **1**

Traitement d'effluents aqueux par photocatalyse

1 Les Techniques d'Oxydation Avancée (TOA)

Les techniques d'oxydation avancée sont des procédés de traitement d'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants en CO₂, H₂O et composés inorganiques. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important pour une minéralisation totale, elles visent au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et si possible moins concentrés. Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase comme les procédés de séparation ou de transfert de matière. Elles fournissent une solution complète à l'abattement de pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). De plus, elles fonctionnent à température et pression ambiante. Plusieurs études rapportent¹ que les composés non biodégradables sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète. C'est dans ce type de cas qu'il convient d'utiliser des techniques plus performantes que les procédés de purification classiques.

Toutes les TOA sont fondées sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles °OH, pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité, les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants. Les constantes de réaction des radicaux hydroxyles avec la plupart des composés organiques connus sont comprises entre 10⁶ et 10⁹ mol.L⁻¹.s⁻¹. L'inconvénient de ces techniques est la consommation relativement importante de réactifs nécessaires à leur mise en œuvre, ce qui les rend inappropriées car très coûteuses, pour traiter des effluents trop concentrés. Pour des concentrations en carbone organique supérieures à 5 g/L, il devient peu intéressant d'utiliser des TOA. On pourra alors privilégier l'oxydation par voie humide, voire pour une charge organique très importante, l'incinération de l'effluent.

Les techniques d'oxydation fréquemment citées dans la littérature sont les suivantes :

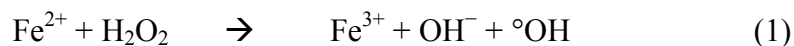
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$, aussi connue sous le nom de procédé Fenton.
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2 / (\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)^{3-} / \text{UV}$, apparentées au procédé de Fenton.
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$, ou procédé Photo Fenton.
- $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$.
- O_3 , O_3 / UV ou $\text{O}_3 / \text{Mn}^{2+} / \text{acide Oxalique}$, qui sont différentes variantes du procédé d'ozonation
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$
- TiO_2 / UV aussi connue sous le nom de photocatalyse hétérogène.

D'autres procédés ont émergé ces dernières années et peuvent être classés parmi les TOA, comme par exemple la sonolyse² ou la radiolyse. Nous allons présenter brièvement le principe physico-chimique des techniques listées ci-dessus, aboutissant à la génération de radicaux hydroxyles.

1.1 Principe de fonctionnement des principales techniques d'oxydation avancée

1.1.1 Procédé Fenton

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horstman Fenton³ mais fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement d'eau⁴⁻⁶. C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir d' H_2O_2 et de Fe^{2+} .

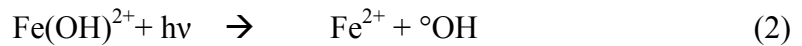


Les radicaux $\text{}^\circ\text{OH}$ générés par cette réaction peuvent ensuite dégrader les polluants organiques dissous dans l'effluent à traiter par une réaction d'oxydoréduction classique. Ce procédé est attractif car il a déjà prouvé son efficacité pour la dégradation et la minéralisation de nombreux polluants. De plus, le fer et le peroxyde d'hydrogène sont des réactifs relativement peu chers et non toxiques. Les inconvénients de ce procédé sont d'une part la

génération de boues ferrugineuses et d'autre part la nécessité de contrôler le pH de manière très stricte pour un bon déroulement de la réaction.

1.1.2 Procédé Photo Fenton

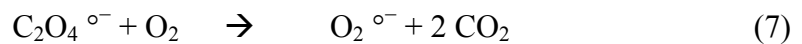
Le procédé Fenton est aujourd'hui moins étudié que le procédé Photo Fenton, qui a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années⁷⁻¹⁰. La réaction de base de cette variante du procédé Fenton est toujours la réaction (1). Mais en présence d'un rayonnement UV ($\lambda > 300$ nm), l'efficacité du procédé de Fenton est grandement améliorée. En présence d'un rayonnement UV, l'hydrolyse de complexes formés par Fe^{3+} entraîne la régénération de Fe^{2+} consommés par la réaction (1) et produit des radicaux hydroxyles additionnels selon (2) :



On a donc grâce à l'irradiation une régénération du catalyseur Fe^{2+} et une source supplémentaire de $\text{}^{\circ}\text{OH}$. Le procédé Photo Fenton est plus efficace que le procédé Fenton, mais présente les mêmes inconvénients : génération de boues ferrugineuses et nécessité d'un contrôle strict du pH ($2,8 < \text{pH} < 3$).

1.1.3 Procédé UV / Fe^{3+} – Oxalate / H_2O_2

C'est une amélioration assez récente apportée au procédé Photo Fenton. Des études ont montré que ce procédé était plus efficace que le Photo Fenton traditionnel^{11,12}. Il est fondé sur la série de réactions suivantes :

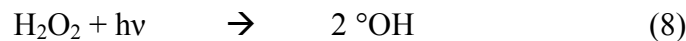


L'irradiation du complexe Fe^{3+} –Oxalate produit du dioxyde de carbone et des ions ferreux Fe^{2+} qui, combinés à du peroxyde d'hydrogène, procurent une source continue de réactif de Fenton. Il a été montré que pour la dégradation d'hydrocarbures, l'énergie consommée par ce procédé était égale à 20% de celle requise par le procédé Photo Fenton. Il existe plusieurs explications à ce phénomène :

- Les complexes Fe^{3+} -Oxalate absorbent la lumière sur une gamme de longueurs d'onde plus étendue que le $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ($200 < \lambda < 300 \text{ nm}$)
- Le rendement quantique de formation de Fe^{2+} par cette technique est de l'ordre de 1 pour une longueur d'onde comprise entre 200 et 400 nm, alors qu'il est de l'ordre de 0,15 avec le procédé Photo Fenton à 313 nm.
- La présence dans l'eau de composés organiques absorbant la lumière aux alentours de 300 nm pénalise beaucoup plus le procédé Photo Fenton que celui-ci.

1.1.4 H_2O_2 / UV

Le peroxyde d'hydrogène est introduit dans l'effluent à traiter. Le mélange subit ensuite une irradiation UV. Les longueurs d'onde choisies sont généralement dans le domaine de l'UVC ($\approx 254 \text{ nm}$)¹³ ou de l'UVA ($\approx 365 \text{ nm}$)^{14,15}. Certains auteurs ont aussi utilisé une lampe à vapeur de mercure moyenne pression présentant des raies d'émissions en UVA, B et C¹⁶. Le rayonnement UV provoque le clivage homolytique de la molécule d' H_2O_2 :



La vitesse de décomposition photolytique du peroxyde d'hydrogène augmente en conditions basiques¹⁷ mais en fonction du polluant à traiter, des auteurs ont prouvé que la décomposition pouvait être plus rapide en conditions acides¹⁸. Le procédé est donc très dépendant du pH.

Le principal inconvénient est que la présence de composés organiques dans l'eau provoque l'absorption d'une partie du rayonnement UV, ralentissant la vitesse de décomposition de H_2O_2 en deux radicaux $^\circ\text{OH}$.

1.1.5 Ozonation

L'ozone se décompose rapidement dans l'eau en une suite de réactions aboutissant à la formation d'espèces radicalaires très réactives : $^\circ\text{OH}$ (radical hydroxyle), $\text{O}_2^{\circ-}$ (radical superoxyde), HO_2° (radical hydroperoxyde), etc. Cependant, les radicaux hydroxyles sont les plus intéressants pour l'oxydation de polluants, la réactivité de $\text{O}_2^{\circ-}$ et de HO_2° avec des composés organiques étant moins importante¹⁸.

Chapitre 1

Dans l'eau, l'ozone moléculaire est instable. Outre son fort pouvoir d'oxydation induisant des réactions avec de nombreux substrats organiques ou minéraux, l'ozone peut se décomposer en espèces radicalaires sous l'effet des ions hydroxydes. Ces deux modes de décomposition de l'ozone sont schématisés par la Figure 1 et constituent ce que l'on appelle les modes d'action directs et d'action radicalaire de l'ozone.

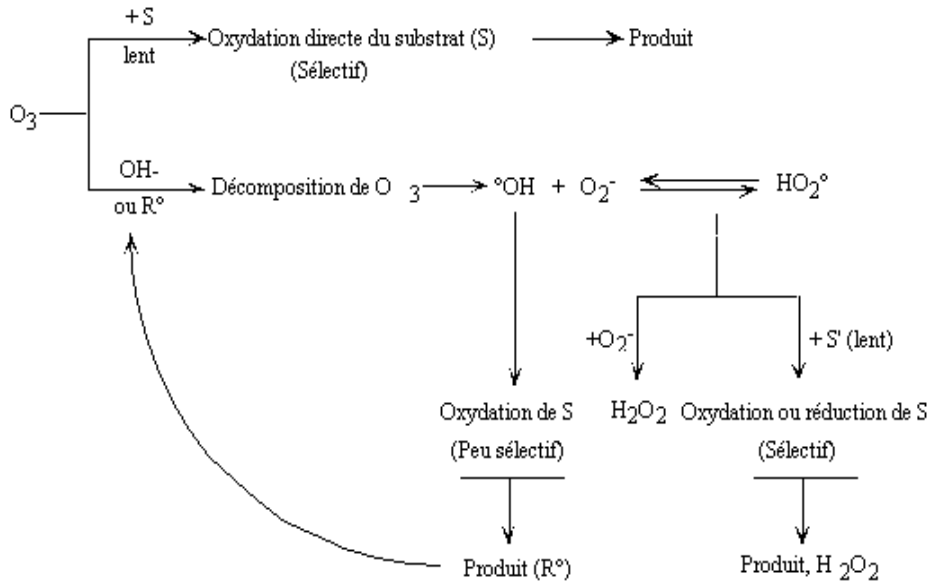
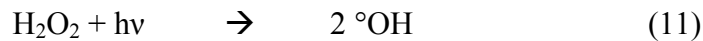
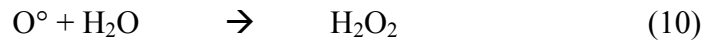
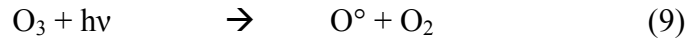


Figure 1 : Mode d'action de l'ozone dans l'eau^{19, 20}

Les ions hydroperoxydes HO_2^- , forme basique de H_2O_2 , peuvent jouer le même rôle d'initiateurs que les ions hydroxydes dans le cycle de décomposition de l'ozone et sont même beaucoup plus réactifs. L'ajout de peroxyde d'hydrogène dans un procédé d'ozonation augmentera donc la vitesse de décomposition de l'ozone et la production de radicaux hydroxyles. Le pH de la solution traitée est aussi primordial car c'est la forme basique du peroxyde d'hydrogène qui intervient dans le mécanisme réactionnel. Sa concentration est dépendante du pH ($pK_a H_2O_2/HO_2^- = 11,6$).

O₃ / UV

Le procédé O₃ / UV, un peu plus complexe que les précédents, produit des radicaux hydroxyles par plusieurs voies réactionnelles. Les réactions initiales généralement citées sont les suivantes :



Ce schéma réactionnel permet de comprendre que le système O₃ / UV peut être assimilé à un couplage des procédés d'oxydation O₃ et H₂O₂ / UV. La production de radicaux hydroxyles dépend donc à la fois de la décomposition de l'ozone dans l'eau et de celle de H₂O₂ sous l'effet du rayonnement UV.

Les TOA les plus employées par les traiteurs d'eau ou les industrie rejetant des effluents aqueux sont, pour l'instant, les systèmes O₃/H₂O₂, H₂O₂/UV et O₃/ UV. Chacune de ces techniques ayant un mécanisme de fonctionnement assez semblable, elles sont généralement soumises aux mêmes inconvénients : piégeage des ions radicalaires par les ions carbonates ubiquistes dans les eaux par exemple, absorption d'une partie du rayonnement UV par les molécules organiques présentes en solution, dépendance aux conditions de pH et coût des installations de traitement. Cependant, leurs avantages sont non négligeables car ces techniques permettent de dégrader des composés récalcitrants qui ne sont détruits par aucune autre méthode de traitement. De nombreuses équipes travaillent donc à la mise au point de TOA alternatives, parmi lesquelles on trouve la photocatalyse hétérogène.

2 La photocatalyse hétérogène

2.1 Catalyse, catalyse hétérogène, photocatalyse :

Définitions

Catalyse

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelée catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux produits réactifs en présence. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs qui permet un

abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié ou abaissé, donc plus économique, tout en garantissant le même résultat final. Notons qu'un catalyseur, s'il accélère une réaction, ne peut rien contre la thermodynamique. Il ne catalysera aucune réaction thermodynamiquement défavorable.

Catalyseur

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive. Elle est transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénérée. La présence du catalyseur ne modifie pas l'enthalpie libre de la réaction considérée et donc l'état d'équilibre susceptible d'être atteint en fin de réaction. Ceci implique que le catalyseur d'une réaction catalyse également la réaction inverse.²¹

Catalyse hétérogène

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

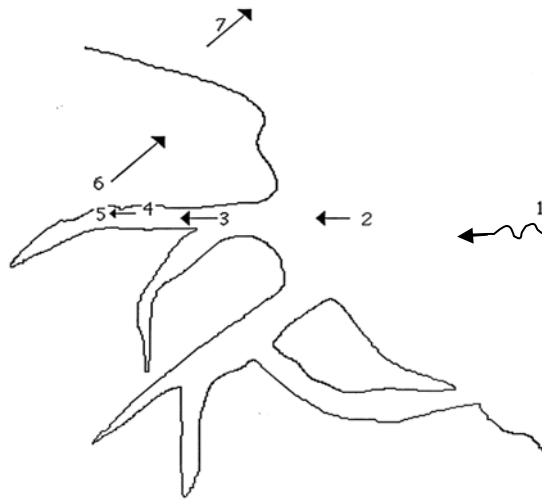
La photocatalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques, azotés, etc. adsorbés sur le catalyseur.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

2.2 Adsorption à la surface d'un matériau poreux

2.2.1 Transfert de masse et adsorption sur un solide

L'adsorption est une interaction entre une molécule adsorbable (adsorbat) et la surface d'un solide (le catalyseur hétérogène). 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. Les réactions d'adsorption sont souvent exothermiques. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes décrites sur la Figure 2.



1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite.
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe).
3. Diffusion dans le volume poreux
4. Adsorption en surface.
5. Diffusion de l'adsorbat en surface.
6. Conduction thermique dans la particule d'adsorbant due à corrélation de la réaction.
7. Conduction thermique dans la couche limite puis dans le fluide.

Figure 2 : Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interactions dans une structure poreuse ²²

2.2.2 Le phénomène d'adsorption

On admet généralement que les réactions catalysées par des solides se déroulent entre espèces adsorbées à la surface du catalyseur. Il existe deux modes d'adsorption :

- La physisorption est une interaction physique. Les liaisons molécule-surface sont de faible énergie, en général, comprises entre 0 et 40 KJ/mol. Les éléments chimiques sont liés à la surface du solide par la formation de liaisons de type Van der Waals. Il n'existe pas de sites spécifiques d'adsorption et la couche adsorbée peut être multimoléculaire. Ce processus est instantané et ne réclame pas le franchissement d'une barrière énergétique. On distingue différents types d'interactions :

- interactions ioniques dites de Gouy-Chapman
- forces associées aux interactions entre des dipôles permanents (Forces de Keesom) ou interaction entre dipôles permanents et dipôles induits (forces de Debye)

Chapitre 1

- forces de dispersion de London : l'interaction tire son origine des fluctuations de densité électronique au sein des liaisons qui créent à un instant donné un moment dipolaire instantané. Celui-ci entraîne la création d'un moment induit dans une autre molécule.

- La chimisorption est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ/mole et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface. C'est par exemple le cas pour le charbon actif ou le dioxyde de titane. La couche adsorbée est au mieux monomoléculaire. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat. Les phénomènes d'adsorption induisent une orientation de la molécule adsorbée à la surface du catalyseur²³.

Expérimentalement, la sorption est déterminée en mesurant la quantité d'adsorbat pouvant être adsorbé par un adsorbant donné. La Figure 3 montre un exemple de cinétique d'adsorption sur TiO₂. La mise en contact d'un solide et d'une solution contenant des molécules adsorbables va induire un transfert d'une certaine quantité de ces molécules vers la surface du solide (Zone 1) et la solution va atteindre un équilibre avec la phase sorbée (Zone 2).

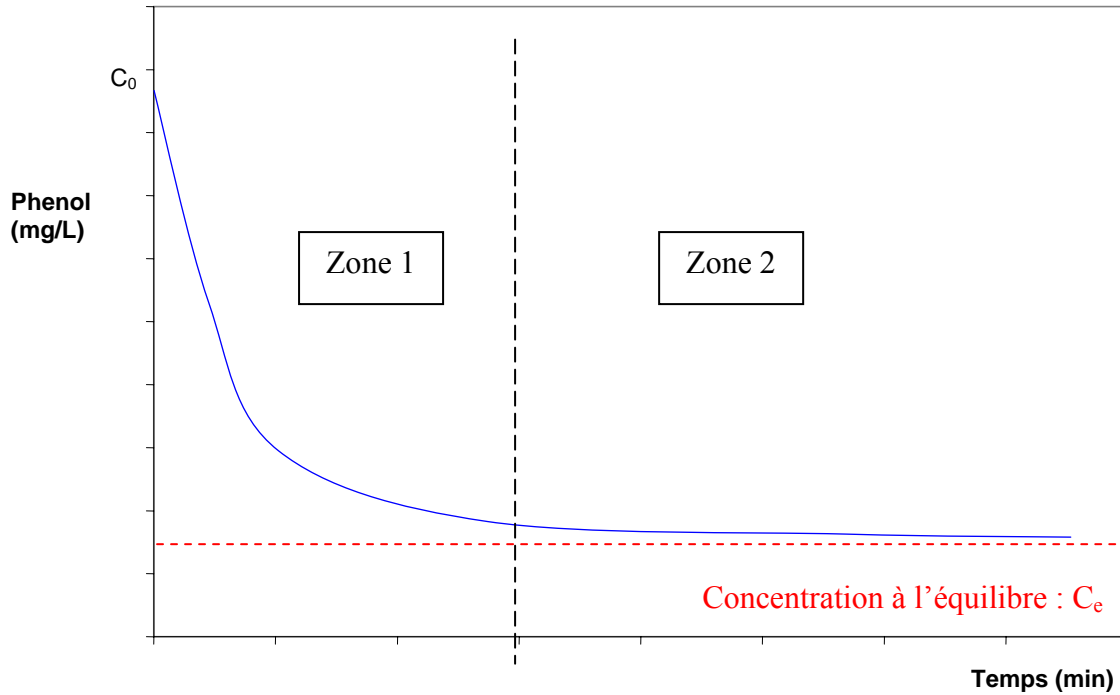


Figure 3: Cinétique d'adsorption du phénol sur TiO_2 en poudre (PC500) - Zone 1 : Adsorption ; Zone 2 : Equilibre. (D'après Le Cloirec ²²)

La concentration obtenue à l'équilibre est notée C_e . La quantité de matière adsorbée à l'équilibre est notée Q_e . Elle peut être exprimée en milligramme d'adsorbant par gramme d'adsorbant (mg/g), en moles par mètre carré de catalyseur (mol/m^2), voire en molécules par nanomètre carré ($\text{molécules}/\text{nm}^2$). On peut tracer, pour un couple adsorbant/adsorbant donné, des isothermes d'adsorption, c'est-à-dire des courbes $Q_e = f(C_e)$, à température fixée.

2.2.3 Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation $Q_e = f(C_e)$ de la quantité Q_e adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e du composé adsorbable, à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités ; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbant par masse de solide ou masse d'adsorbant par masse de solide.

Les isothermes d'adsorption en milieu aqueux sont déterminées expérimentalement en mettant en contact un adsorbant en solution aqueuse (par exemple le phénol) et un adsorbant

(par exemple TiO_2). En faisant varier d'une expérience à l'autre la concentration initiale en adsorbat, on obtient, une fois l'équilibre atteint, plusieurs couples (C_e, Q_e) . Ces données expérimentales peuvent être corrélées à des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET). La Figure 4 reproduit les principaux types d'isothermes d'adsorption recensés dans la classification BET. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposée en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide.

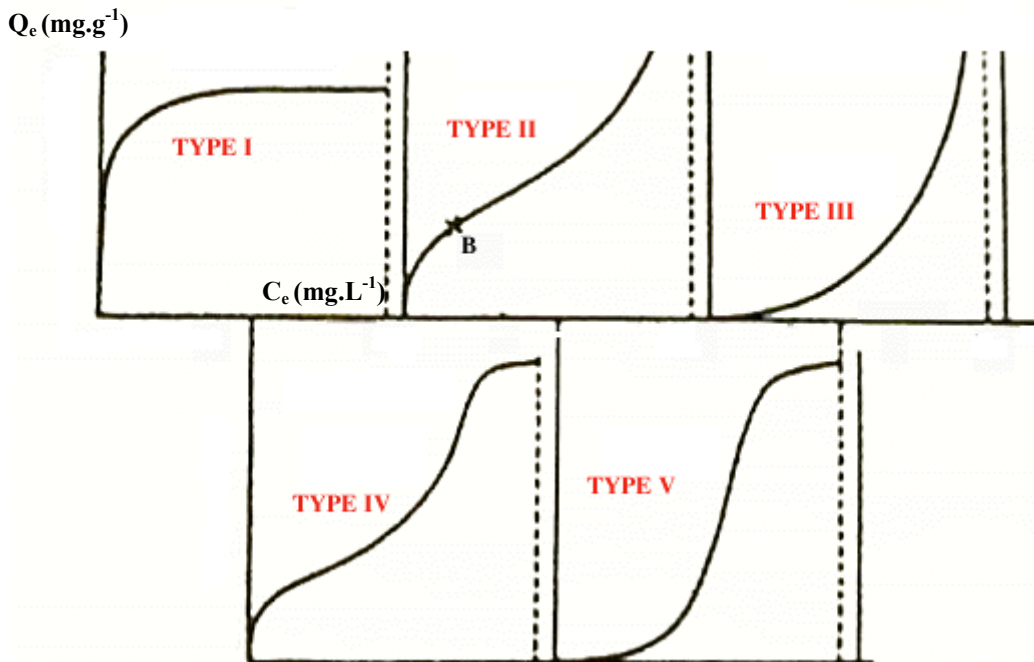


Figure 4: les principales allures répertoriées pour les courbes isothermes d'adsorption. D'après Le Cloirec²²

TYPE I : Isotherme dite « de Langmuir ». Le type d'isotherme le plus simple a été défini par Langmuir. La surface du solide adsorbant est assimilée à un nombre de sites d'adsorption définis. Les sites sont occupés au fur et à mesure par les composés adsorbables présents en solution jusqu'à la formation d'une monocouche de molécules occupant les sites disponibles du matériau adsorbant. Quand tous les sites d'adsorption du matériau sont occupés, l'augmentation de la concentration d'adsorbat en solution n'augmentera pas la quantité adsorbée ; la quantité maximale adsorbée est atteinte. Il y a apparition d'un plateau sur la courbe isotherme, indiquant la saturation de l'adsorbant.

TYPE II : Adsorption multicouche (ou multilayer), représente de nombreux cas. Le point B est considéré comme le point où la monocouche est atteinte. Contrairement à l'isotherme décrite par Langmuir, dans ce cas, une fois la monocouche atteinte, si la concentration d'adsorbat augmente il y a formation d'une nouvelle couche recouvrant la première couche adsorbée.

TYPE III : Cette isotherme est observée lors de l'adsorption de certains gaz sur des solides. Elle traduit une énergie d'adsorption égale ou plus petite que l'énergie de liquéfaction du gaz (ex : azote adsorbé sur de la glace).

TYPE IV et V : Ces isothermes sont, comme celles du type III, observées lors de l'adsorption de gaz sur des solides. Ces deux types d'isothermes traduisent des phénomènes de condensation capillaire induisant un retard ou une précocité de l'atteinte du plateau de saturation. Lors de la désorption, l'isotherme peut être différente de l'isotherme d'adsorption, toujours à cause de ces phénomènes de retard/précocité dus à la condensation de gaz dans les pores de l'adsorbant (effet d'hystérésis).

Remarque : un dernier type d'isotherme est celui des isothermes présentant des marches, classé par certains auteurs comme le types VI. Cette dénomination n'est pas systématique suivant les ouvrages.

2.2.4 Expressions mathématiques de quelques isothermes

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les courbes isothermes d'adsorption en milieux aqueux ou gazeux. Si l'on considère le phénomène d'adsorption comme un équilibre entre la concentration en solution d'un composé et la quantité de ce composé fixée à la surface d'un solide placé en contact de la solution, les équations lient logiquement la concentration à l'équilibre C_e (mg/L par exemple, ou mol/L) à la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e .

Chapitre 1

L'approche la plus simple consiste à assimiler la quantité adsorbée à l'équilibre à une fonction linéaire de la concentration en adsorbat. L'équation obtenue est alors la suivante :

$$Q_e = K.C_e \quad (12)$$

Avec K : constante d'équilibre donnée en litre/masse (L/M).

Mais de nombreux chercheurs se sont penchés sur ce problème et ont proposé des équations modélisant plus fidèlement les comportements observés et tenant d'avantage compte (pour certains) de la réalité physique du phénomène d'adsorption. Le Cloirec *et al.*²² décrivent une approche simple pour modéliser les courbes cinétiques d'adsorption d'où découlent les isothermes obtenues à l'équilibre d'adsorption.

La réaction d'adsorption peut être considérée comme un équilibre entre phase d'adsorption et de désorption du type :



Avec A : molécule adsorbable

δ : surface de l'adsorbant

Il est possible de définir deux vitesses d'adsorption r_{ads} et de désorption r_{des} (d'après²¹) :

$$r_{ads} = k_{ads} \cdot C(Q_{max} - Q)$$

$$r_{des} = k_{des} \cdot Q$$

La variation de la quantité adsorbée peut alors s'écrire comme la différence de la vitesse d'adsorption et de la vitesse de désorption.

$$\frac{dQ}{dt} = k_{ads} \cdot C(Q_{max} - Q) - k_{des} \cdot Q \quad (14)$$

Avec t : temps (s)

Q : quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbat (mol.g^{-1}) ou (g.g^{-1})

Q_{max} : quantité maximale adsorbable par le catalyseur (mol.g^{-1}) ou (g.g^{-1})

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mol.g^{-1}) ou (g.g^{-1})

C : concentration en adsorbat (mol.L^{-1}) ou (g.L^{-1})

C_e : concentration en adsorbat à l'équilibre (mol.L^{-1}) ou (g.L^{-1})

k_{ads} : constante cinétique d'adsorption ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) ou ($\text{L.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
en pratique, on utilise aussi ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

k_{des} : constante cinétique de désorption (s^{-1})

L'équation (14) est l'équation d'Adams-Bohart-Thomas.

2.2.4.1 Equation de Langmuir

2.2.4.1.1 Adsorption d'un composé pur

Cette relation cinétique (14) peut s'employer à l'équilibre cinétique, où $\frac{dQ}{dt} = 0$. Ceci ne signifie pas que l'adsorption est terminée, mais que les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales à cette quantité adsorbée Q , qui sera appelée Q_e , quantité adsorbée à l'équilibre. Il vient donc :

$$Q_e = \frac{K \cdot Q_{max} \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (15)$$

Avec : $K = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$ constante d'équilibre de la réaction d'adsorption/désorption (L.M^{-1}).

Cette équation est connue sous le nom d'équation de Langmuir, qui la proposa en 1915²⁴ et la confirma en 1916²⁵. Elle décrit les isothermes de type I. Une fois les valeurs de Q_e et C_e déterminées expérimentalement, cette équation permet l'accès aux valeurs de K et Q_{max} , paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir. L'équation de Langmuir est, rappelons-le, appropriée pour représenter des adsorptions monocouche, sur une surface ayant un nombre de sites d'adsorption fini.

2.2.4.1.2 Adsorption dissociative

Il arrive qu'une molécule se dissocie lors de son adsorption, elle occupe donc un site d'adsorption par fragment. Pour le cas simple d'un composé X_2 se dissociant en deux fragments adsorbés identiques X, l'expression de la quantité de X_2 adsorbée sera exprimée de la manière suivante :

$$\frac{dX_2}{dt} = k_{ads} \cdot C_{X_2} (Q_{X_{max}} - Q_X)^2 - k_{des} Q_X^2 \quad (16)$$

D'où comme précédemment, à l'équilibre, on peut écrire :

$$Q_{X_e} = \frac{Q_{max} \cdot \sqrt{K \cdot C_{X_e}}}{1 + \sqrt{K \cdot C_{X_e}}} \quad (17)$$

2.2.4.1.3 Adsorption multicomposés

L'équation de Langmuir peut aussi s'étendre à la description de l'adsorption compétitive de plusieurs composés sur une même surface. On la désigne alors sous le nom d'équation de Langmuir étendue. La première version de cette équation a été proposée par Markham et Beaton en 1930²⁶ pour décrire l'adsorption de gaz sur une surface. Soient plusieurs espèces chimiques s'adsorbant compétitivement sur une même surface. La quantité d'une espèce i adsorbée à l'équilibre s'écrit de la façon suivante :

$$Q_i = \frac{k_i \cdot C_i}{1 + \sum_j k_j \cdot C_j} \quad (18)$$

Avec Q_i : quantité de i adsorbée à l'équilibre ($g \cdot g^{-1}$)
 k_i, k_j : constantes d'équilibre d'adsorption des espèces i et j déterminées dans le cas de l'adsorption des composés i et j purs.

Cette équation a été améliorée ensuite pour donner des résultats plus satisfaisants notamment pour les composés en phase aqueuse. Une nouvelle expression de l'équation 18 a alors été proposée, elle tient compte des interactions latérales entre les molécules adsorbées :

$$Q_i = \frac{\frac{k_i}{\eta_i} \cdot C_i}{1 + \sum_j \frac{k_j}{\eta_j} \cdot C_j} \quad (19)$$

Où η_i est un paramètre tenant compte des interactions latérales entre les composés.

2.2.4.2 Equation de Freundlich

Proposée par Freundlich en 1906²⁷, c'est la première équation empirique connue pour décrire l'adsorption de substances sur du charbon. Elle est aujourd'hui presque aussi utilisée que l'équation de Langmuir. L'adsorption du phénol sur de nombreux supports tels que charbon actif²⁸⁻³⁰, polymères³¹, argiles³² ou TiO₂³³ par exemple, a été récemment décrite par l'équation de Freundlich. Son expression est la suivante :

$$Q_e = K.C_e^{1/n} \quad (20)$$

Avec K et 1/n paramètres caractéristiques du modèle de Freundlich et propres à chaque couple adsorbant/adsorbat.

Pour la suite de ce travail et par souci de clarté, la constante K du modèle de Langmuir sera notée K_L et la constante K du modèle de Freundlich sera notée K_F. L'équation de Freundlich est souvent adaptée pour modéliser des isothermes (de toutes sortes type I, II ou III), mais n'a pas de fondement physique comme l'équation de Langmuir qui dérive de l'équilibre d'Adams-Bohart-Thomas. Elle a été proposée mathématiquement pour modéliser une allure de courbe isotherme quelconque, mais ses paramètres caractéristiques K_F et 1/n n'ont pas de signification physique comme les K_L (constante d'équilibre d'adsorption) et Q_{max} (quantité maximale adsorbée à l'équilibre) du modèle de Langmuir.

2.2.4.3 Equation de Temkin Frumkin :

L'équation de Temkin-Frumkin a récemment été utilisée pour modéliser l'adsorption de molécules naturelles (tanins de mimosas, de pêches ou d'abricots) sur des métaux³⁴ ou du charbon actif³⁵⁻³⁷. Son expression est la suivante :

$$Q_e = \frac{1}{f} \ln(KC_e) \quad (21)$$

Avec $K = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$: constante d'équilibre de la réaction d'adsorption/désorption (L.mol⁻¹), ou

(L.g⁻¹)

f : constante à déterminer.

2.2.4.4 Autres équations

Les équations de Langmuir (15) et Freundlich (16) ont l'avantage d'être simples et souvent appropriées à la modélisation de cinétiques d'adsorption en milieu aqueux. Cependant, elles peuvent devenir difficilement linéarisables pour des surfaces non uniformes ou de larges gammes de concentrations. Certains auteurs ont alors proposé d'autres équations, citons par exemple :

- l'équation de Langmuir-Freundlich très utilisée pour les procédés industriels mettant

$$\text{en jeu l'adsorption de gaz}^{38} : Q_e = \frac{K \cdot Q_{\max} \cdot C_e^{1/n}}{1 + K \cdot C_e^{1/n}} \quad (22)$$

- L'équation de Toth, dérivée de l'équation de Langmuir: $Q_e = \frac{K \cdot Q_{\max} \cdot C_e}{(K^t + C_e^t)^{1/n}}$ (23)

Avec : K^t et n constantes à déterminer.

Cette équation fut développée à l'origine pour décrire l'adsorption de gaz sur un solide³⁹, mais peut être appliquée à l'adsorption de composés organiques en solution sur charbon actif⁴⁰.

- L'équation de Brunauer, Emmet et Teller.

$$Q_e = \frac{Q_{\max} \cdot \frac{C_e}{C_s}}{\left(1 - \frac{C_e}{C_s}\right) \left[1 + (\alpha - 1) \frac{C_e}{C_s}\right]} \quad (24)$$

Avec C_s : concentration de saturation en solution de l'adsorbat (M.L⁻¹)

α : constante à déterminer

Ces expressions, comme l'équation de Freundlich, sont phénoménologiques, c'est-à-dire qu'elles sont aptes à modéliser certains phénomènes observés mais qu'elles n'ont pas de fondement physique, seulement un comportement mathématique adéquat permettant de formuler quantitativement avec une bonne précision la quantité adsorbée. Il existe encore de nombreux modèles d'isothermes, citons par exemple les modèles d'Elovich, de Fowler-Guggenheim, de Hill et De Boer ou de Kiselev⁴¹.

Au cours de ce travail, nous nous sommes surtout intéressés à l'adsorption de composés organiques sur TiO₂ car il s'agit de la première étape essentielle au déroulement de la réaction photocatalytique. Afin de mieux comprendre les étapes suivantes, il apparaît intéressant de

faire quelques rappels concernant la nature et la structure des oxydes semi-conducteurs dont fait partie TiO_2 , qui est le catalyseur privilégié des réactions photocatalytiques.

2.3 Rappels sur les matériaux semi-conducteurs

Selon Herrmann^{42a}, un semi-conducteur est un solide dont la conductivité électrique σ varie exponentiellement avec la température T selon l'équation :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(\frac{-\Delta H_c}{RT}\right)} \quad (25)$$

Avec σ_0 : facteur pré exponentiel (S.m^{-1})

ΔH_c : enthalpie de conduction (kJ/mol)

Il en résulte que ses propriétés électriques le situent à la limite entre isolant et conducteur.

On considère les matériaux semi-conducteurs comme des conducteurs d'électrons dont la valeur de résistivité électrique à température ambiante est de l'ordre de 10^{-2} à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Ils se situent donc entre les bons conducteurs ($10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) et les isolants (10^{14} à $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$)^{42b}. La résistivité électrique d'un semi-conducteur dépend fortement de la température.

Un matériau conducteur possède soit des bandes de valence et de conduction situés sur des niveaux énergétiques se chevauchant (Figure 5, gauche) soit des électrons libres se trouvant en permanence sur sa bande de conduction (Figure 5, droite). C'est le cas des métaux, bons conducteurs électriques.

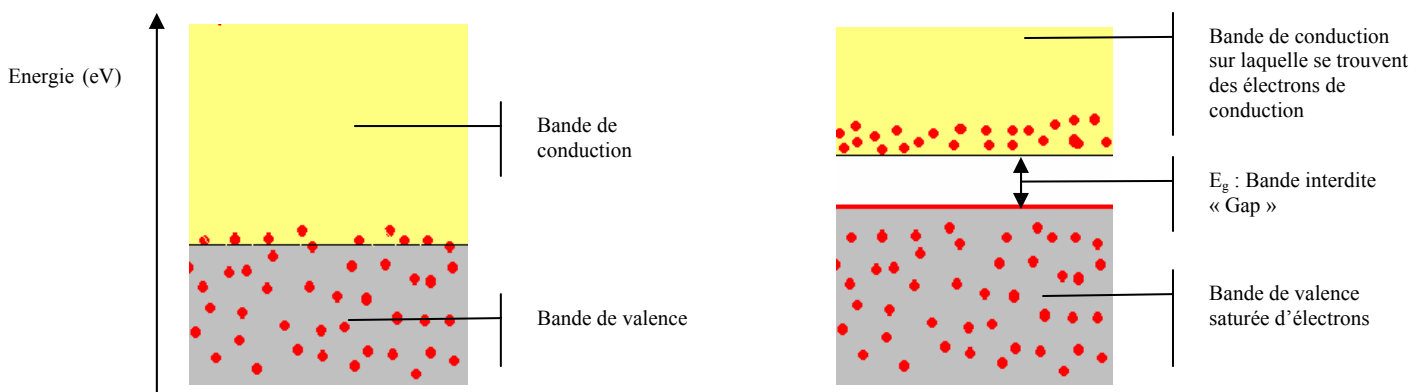


Figure 5: configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur : deux cas possibles

Chapitre 1

Dans un cristal non métallique, le phénomène d'interférence entre l'onde d'un électron (liée à la longueur d'onde et au mouvement de l'électron dans une bande d'énergie) et le champ électrique du réseau cristallin induit la formation des bandes d'énergie interdites inaccessibles aux électrons, aussi appelé « Gap ».

Isolants et semi-conducteurs possèdent une bande de valence totalement pleine (saturée) d'électrons et une bande de conduction totalement vide (Figure 6). Dans le cas d'un isolant, le gap énergétique (bande interdite) entre les deux est tel (plusieurs eV) qu'en conditions « normales », ni un champ électrique, ni la température ne peuvent faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Il existe cependant une tension de claquage (de valeur très élevée), qui pourra forcer le matériau à conduire les électrons si elle est appliquée.

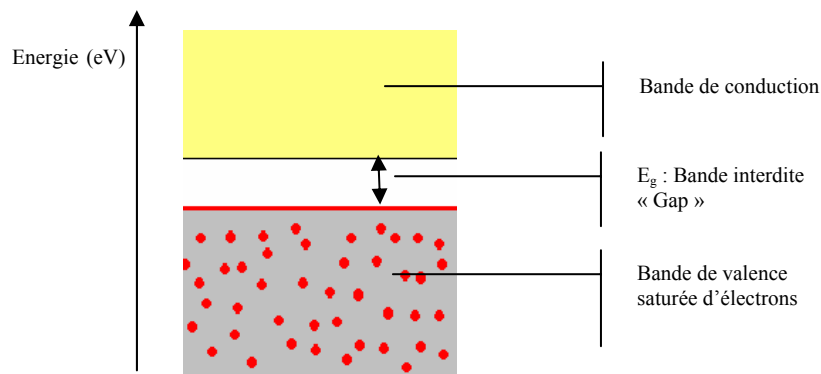


Figure 6: Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence. Cependant, sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite « Gap », certains de ses électrons de valence (liés à leurs atomes) peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a formation d'une paire électron/trou. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou.

C'est la largeur de la bande énergétique interdite entre la bande de valence et de conduction qui va déterminer quelle longueur d'onde d'un rayonnement lumineux (donc

quelle énergie lumineuse) le semi-conducteur pourra absorber⁴³ : il faut avoir $h\nu \geq E_g$, ce qui implique que la longueur d'onde λ doit satisfaire la relation $\lambda \geq hc/E_g$ (h étant la constante de Planck).

Il faut noter que la résistivité d'un conducteur croît avec la température. Dans le cas d'un semi-conducteur, la résistivité du matériau augmente lorsque la température diminue, jusqu'à devenir très importante lorsque l'on approche du zéro absolu. Si l'on atteignait le zéro absolu, un cristal pur, parfait, de n'importe quel semi conducteur serait isolant. Les propriétés caractéristiques des semi conducteurs sont liées à l'agitation thermique, aux impuretés et aux imperfections du réseau cristallin^{42b}.

2.4 Le photocatalyseur : TiO_2

Le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse est le dioxyde de titane. C'est le matériau le plus actif pour la dégradation de polluants et il présente de plus de nombreux avantages : non toxique, stable, peu coûteux.

TiO_2 appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le début du 20e siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plombs, très toxiques. La production actuelle de TiO_2 dépasse les 4 millions de tonnes par an et est utilisée principalement pour les peintures, les plastiques, les papiers où TiO_2 joue le rôle de pigment blanc et d'opacifiant. Une part plus réduite de la production globale est aussi consommée par l'industrie alimentaire (colorant) et pharmaceutique (dentifrice, excipient pour comprimés et gélules).

TiO_2 existe sous plusieurs formes allotropiques, c'est-à-dire des réseaux cristallins de même formule chimique mais de configurations géométriques différentes. Parmi ces formes cristallines, quatre sont naturelles : anatase (structure tetragonale), rutile (structure tetragonale), brookite (structure orthorhombique) et TiO_2 -(B) (structure monoclinique). Deux autres formes ont été synthétisées sous haute pression à partir du rutile : TiO_2 (II) (structure similaire au PbO_2) et TiO_2 (H) (structure hollandite).

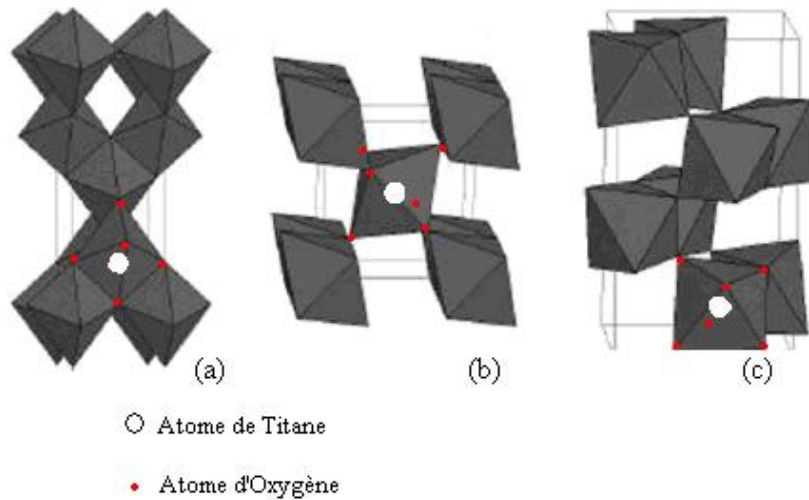


Figure 7: Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO₂ : anatase (a), rutile (b) et brookite (c).

Les trois formes allotropiques naturelles les plus courantes sont représentées par la Figure 7. Chaque octaèdre est une structure TiO₆ centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contact avec 6 oxygènes, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents TiO₂ diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres TiO₆, qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets.

L'anatase et le rutile sont utilisés en photocatalyse, l'anatase restant la forme la plus active pour cette application. Certains auteurs ont suggéré que cette augmentation de l'activité photocatalytique était liée au niveau de Fermi un peu plus élevé, à une capacité d'adsorption de l'oxygène plus faible et à un plus fort degré d'hydroxylation (nombre d'ions hydroxyles adsorbés en surface) de l'anatase par rapport au rutile^{44,45}. De plus, des études ont montré que l'activité de mélanges rutile/anatase était parfois supérieure à des photocatalyseurs purs rutile ou anatase⁴⁶⁻⁴⁸. De nombreux autres solides (oxydes et sulfures) peuvent être utilisés comme photocatalyseurs : ZnO, CeO₂, CdS, ZnS, etc⁵⁰. Mais leur activité photocatalytique est moindre.

2.5 Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse peut induire de nombreux types de réactions : oxydations partielles⁴⁹ ou totales^{50,51}, déshydrogénations, transfert d'hydrogène⁵², échanges isotopiques⁵³, déposition métallique⁵⁴, destruction de polluants en phase aqueuse ou gazeuse⁵⁵. Ces deux derniers points impliquent l'appartenance de la photocatalyse à l'ensemble des TOA employées en traitement d'eau ou d'air.

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure⁵⁰. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes⁵⁶.

- 1- Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite
- 2- Adsorption en surface de TiO₂
- 3- Réaction de la molécule adsorbée
- 4- Désorption des produits de réaction
- 5- Transfert de produits de la couche limite vers la solution

Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.

La réaction photocatalytique est initiée par l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur. C'est la seule différence avec un procédé de catalyse hétérogène classique activée par élévation thermique. L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction du matériau induit la promotion d'un électron de valence à la bande de conduction et la formation d'un trou positif sur la bande de valence⁵⁷. La formation de paires électron/trou (e^- / h^+) à la surface du semi-conducteur est à l'origine de son activité photocatalytique. La Figure 8 résume les phénomènes se produisant lors de l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur, ici TiO₂.

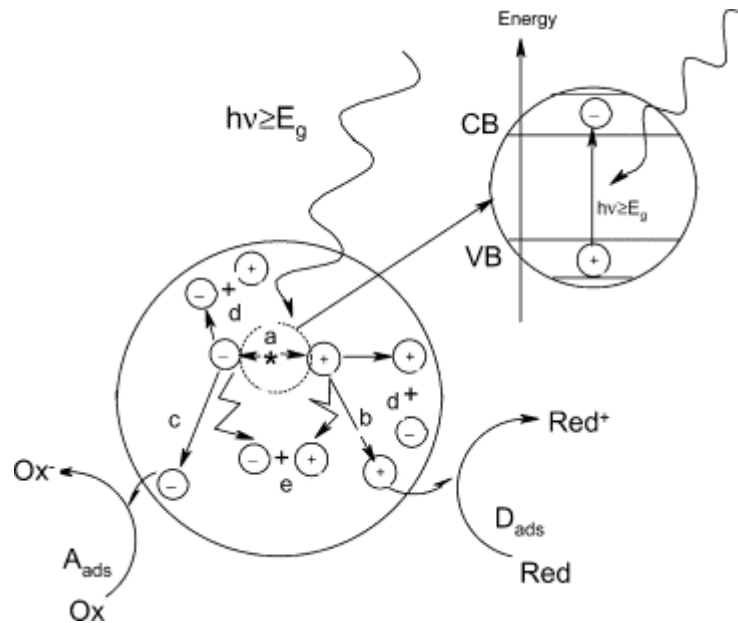
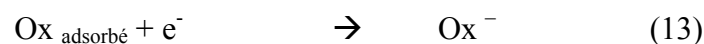


Figure 8 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur : (a) génération de paire électron trou, (d) oxydation d'un donneur d'électron (D) (réducteur), (c) réduction d'un accepteur d'électron (A) (oxydant), (b) et recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO_2 respectivement (image issue de ⁵⁷)

Les paires électron-trou formées réagissent avec les molécules adsorbées (étape 3) en surface du grain de TiO_2 . Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) selon les réactions suivantes :



Les molécules qui s'adsorbent à la surface de TiO_2 peuvent être des polluants organiques ou minéraux, mais aussi des molécules d'eau, des ions hydroxyles, ou de l'oxygène dissout par exemple. Les paires électron-trou peuvent initier des réactions d'oxydoréduction menant à la formation d'espèces radicalaires très réactives $^{\circ}\text{OH}$ entre autres capables d'oxyder les polluants présents en surface du catalyseur ou à proximité⁵⁰⁻⁵⁸, voire en solution⁵⁹ selon les auteurs. Cependant, la faible durée de vie des $^{\circ}\text{OH}$ due à leur très forte réactivité incite la majorité des auteurs à penser que ces oxydations par les $^{\circ}\text{OH}$ ont lieu en surface de TiO_2 . Les mécanismes d'élimination des polluants sont donc multiples :

Chapitre 1

- Oxydation directe par les trous
- Réduction par les e^- libres de la bande de conduction
- Oxydation par les espèces radicalaires formées à la surface du catalyseur par les mécanismes illustrés par la Figure 9.

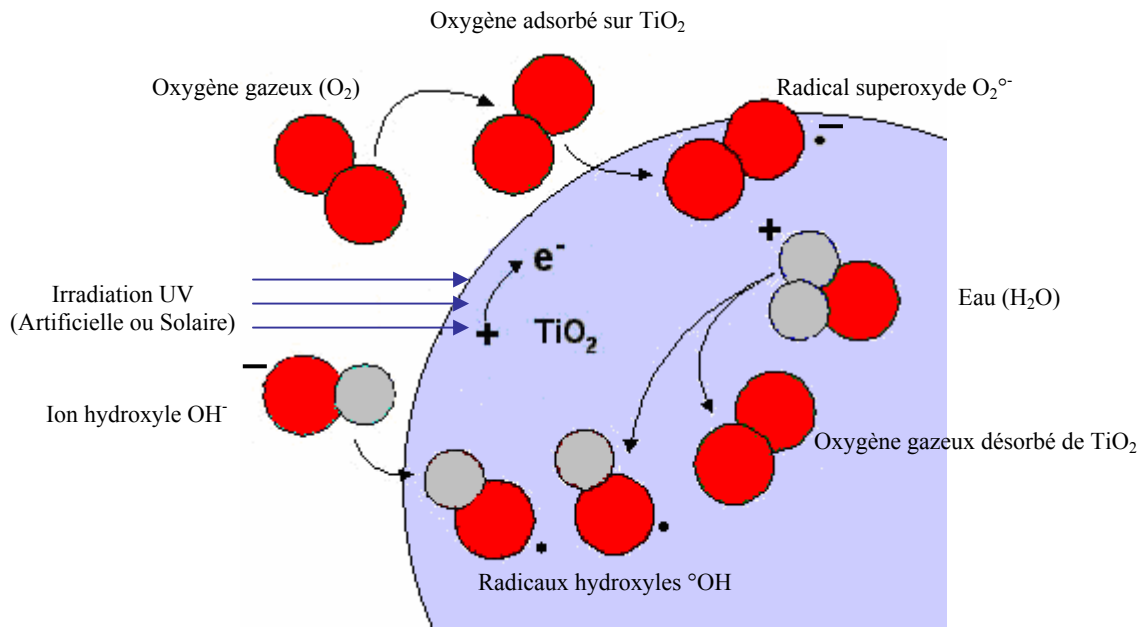


Figure 9 : formation de radicaux hydroxyles et superoxydes à partir d'eau, d'oxygène dissout et d'ions hydroxydes

Il a été établi en laboratoire⁵⁰, ou plus récemment à l'échelle préindustrielle⁶⁰, que cinq facteurs influencent les cinétiques d'oxydation photocatalytiques de composés organiques en solution aqueuse :

1. la masse de catalyseur mise en jeu
2. la longueur d'onde et rayonnement lumineux
3. l'intensité du rayonnement lumineux
4. la concentration initiale en polluant
5. la température de la solution

En pratique, d'autres facteurs dépendant des conditions expérimentales ont aussi un effet sur les cinétiques de dégradation photocatalytique : le pH de la solution, la présence d'espèces dissoutes (ions, métaux,...), et l'ajout d'espèces oxydantes ou réductrices.

Le dopage, c'est à dire l'introduction contrôlée en quantité connue d'impuretés dans le réseau cristallin (Pt, Fe, Cu) a intéressé certains auteurs qui espéraient conférer de nouvelles propriétés à TiO_2 : absorption de rayonnement dans le visible, augmentation de l'activité

photocatalytique, etc. Il apparaît que le dopage cationique fait baisser l'activité photocatalytique de TiO₂ car cela favorise en général les recombinaisons électron/trou et diminue donc l'occurrence des réactions en surface⁵⁰.

2.6 Le modèle de Langmuir Hinshelwood (LH)

L'importance de l'étape initiale d'adsorption du composé à dégrader à la surface du photocatalyseur est mise en évidence par l'utilisation du modèle de Langmuir Hinshelwood.

C'est un modèle cinétique en catalyse hétérogène reliant la vitesse de disparition d'un composé à sa concentration en solution. Il est souvent employé pour décrire des réactions catalytiques ayant lieu entre deux espèces adsorbées sur une surface. C'est le cas de la photocatalyse. Les composés dégradés par la réaction photocatalytique sont ceux qui se trouvent adsorbés en surface du catalyseur, car ils peuvent entrer en contact avec les espèces radicalaires oxydantes (par exemple °OH) générées à la surface du photocatalyseur excité. Le modèle de Langmuir est le plus employé dans la littérature pour décrire les réactions photocatalytiques. Ce modèle fut développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse^{61,62}. Il fut employé la première fois pour décrire des réactions liquide-solide au début des années 80^{63,64}. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- à l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption
- l'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface
- la vitesse d'adsorption est supérieure aux vitesses des autres réactions secondaires du substrat en solution
- les sites d'adsorption ne sont pas définitivement liés au substrat et peuvent être libérés après réaction du substrat.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique v 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 ⁶⁵.

$$v = -\frac{dC}{dt} = k.\theta = k.\frac{Q_e}{Q_{\max}} \quad (25)$$

On rappelle l'équation de Langmuir décrivant l'adsorption d'un composé à la surface d'un solide. La quantité de substrat adsorbée à l'équilibre Q_e dépend de la concentration en solution à l'équilibre, notée C_e :

$$Q_e = \frac{K \cdot Q_{\max} \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (26)$$

Il vient donc directement l'expression suivante de la vitesse initiale v_{LH} comme fonction de la concentration C :

$$v_{LH} = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (27)$$

L'équation (5) est souvent utilisée au temps $t=0$. La linéarité du tracé de $\frac{1}{v_0}$ en fonction de $1/C_0$ permet de vérifier l'adéquation des cinétiques de dégradation au modèle de Langmuir Hinshelwood. L'ordonnée à l'origine de la droite donne $\frac{1}{k}$ et le coefficient directeur de la droite donne $\frac{1}{k \cdot K}$. Il faut remarquer que les hypothèses d'existence du modèle de Langmuir Hinshelwood sont très restrictives⁵¹. En pratique, il est parfois difficile de toutes les vérifier. Le modèle LH 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.

2.7 Les composés organiques traités par photocatalyse

Depuis les premières expériences de photocatalyse en oxydation ménagée il y a plus de trente cinq ans à Lyon⁶⁶, de nombreuses équipes ont étudié la dégradation d'une grande quantité de composés organiques dans l'eau. Blake⁶⁷ a recensé plusieurs centaines de molécules organiques déjà traitées par photocatalyse. Nous dresserons ici un bref inventaire des grandes familles de composés organiques dont la dégradation photocatalytique a été étudiée.

2.7.1 Acides carboxyliques

Le traitement photocatalytique des acides carboxyliques concerne un grand nombre d'industries (nucléaire, agroalimentaire, etc.) où ils sont abondamment employés comme

agents nettoyants entre autres. Les acides carboxyliques sont progressivement dégradés en CO_2 et H_2O . Seul l'acide formique l'est en une seule étape⁶⁸.

Pour les acides carboxyliques à chaînes plus longues, les sous-produits de dégradation formés sont d'autres acides carboxyliques, des alcools, des aldéhydes ou des alcanes. Les intermédiaires formés semblent dépendre de la teneur en oxygène dissout de la solution. La dégradation peut avoir lieu en l'absence ou en présence d'oxygène, mais les mécanismes de dégradation peuvent être modifiés.

Les vitesses de dégradation observées peuvent dépendre du pH de la solution, par exemple l'acide maléique (*cis*- $\text{HOOC-C}=\text{C-COOH}$), l'acide fumarique (*trans*- $\text{HOOC-C}=\text{C-COOH}$), ou l'acide oxalique (HOOC-COOH)⁶⁹. Pour un pH inférieur au PZC de TiO_2 , soit environ 6,5, la surface de TiO_2 est chargée positivement. L'adsorption de composés chargés négativement (par exemple les acides carboxyliques, si le pH de la solution est supérieur à leur pKa) est favorisée et la cinétique de dégradation suit le modèle LH. Pour un pH supérieur au PZC, la surface de TiO_2 est chargée négativement et l'adsorption des acides carboxyliques (et de tout autre composé chargé négativement) est défavorisée. La dégradation des trois diacides précédemment cités a tout de même été réalisée à rendement correct pour un pH supérieur au PZC de TiO_2 .

Lors de la dégradation des acides carboxyliques, l'attaque directe des fonctions carboxyliques par les trous positifs h^+ de la bande de valence de TiO_2 est connue sous le nom de réaction « photo-Kolbe ».

2.7.2 Phénols, acide benzoïque et dérivés (composés aromatiques)

La dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée^{33, 70-72} car ces composés sont présents dans de nombreux effluents industriels. Leur structure est relativement simple et comporte un cycle aromatique.

Le mécanisme de dégradation du phénol peut varier suivant la concentration initiale de ce composé. Dans une gamme de concentration inférieure à 100 mg/L, le mécanisme privilégié est l'attaque par les radicaux $^{\circ}\text{OH}$ et l'hydroxylation du cycle comme première étape de la dégradation^{43,73}. Pour des concentrations très élevées, supérieures à 1g/L, la

surface de TiO_2 est plus largement couverte par le phénol adsorbé et moins de photons parviennent à activer la surface du catalyseur. Le mécanisme de destruction du phénol par génération de radicaux hydroxyles et hydroxylations successives devient alors minoritaire. Cependant le phénol est tout de même dégradé par la formation de composés peroxydés à la surface du catalyseur⁷³.

En règle générale, la cinétique de dégradation photocatalytique d'un composé aromatique est influencée par le nombre, la nature électronique et dans certains cas par la position des substituants. Mentionnons le cas de l'hydroquinone et du catéchol, car ils sont détectés comme intermédiaires de dégradation du phénol dans notre étude. La plupart du temps, les positions para, ortho ou meta des substituants $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$ ou $-\text{COOH}$ n'influencent pas les vitesses de dégradation photocatalytique des composés aromatiques qui les portent, excepté pour la famille des dihydroxybenzènes, à laquelle appartiennent le catéchol (1,2-dihydroxybenzène) et l'hydroquinone (1,4-dihydroxybenzène) ainsi que le résorcinol (1,3-dihydroxybenzène). Dans ce cas, la vitesse de dégradation photocatalytique décroît dans l'ordre résorcinol > hydroquinone > catéchol.

Pour les bisphénols (Figure 10), qui sont des perturbateurs endocriniens, le groupement méthylène reliant les deux phénols influe sur les intermédiaires réactionnels détectés en solution lors de la dégradation photocatalytique.

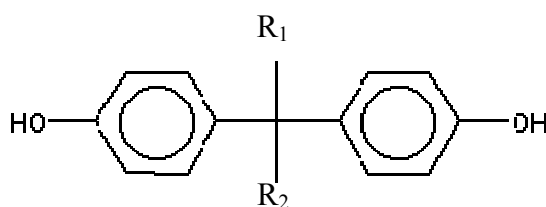


Figure 10 : Structure générale des Bisphénol - Bisphénol A : $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ / 4,4' éthyldiènebisphénol : $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ / 4,4'méthylènebisphénol : $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$

Les acides polycarboxyliques comprenant un cycle aromatique (acide 1,2,3- , 1,2,4-benzène tricarboxylique, (voir Figure 11), ou 1,2,3,5-benzène tétracarboxyliques) se dégradent suivant le modèle cinétique de LH et sont totalement minéralisés par photocatalyse⁷⁴. La première étape de dégradation est l'hydroxylation du cycle benzénique

après attaque par un radical hydroxyle $^{\circ}\text{OH}$, ou l'attaque directe des fonctions carboxyliques par les trous positifs h^+ de la bande de valence de TiO_2 (réaction photo-Kolbe).

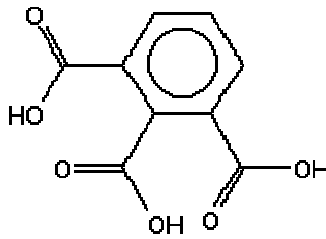


Figure 11 : acide 1,2,3-benzène tricarboxylique

2.7.3 Composés chlorés

Plusieurs composés chlorés comme le trichloréthylène, le tétrachloréthylène, le 1,3-dichlorobenzène, le dichlorométhane, le 2- ou 4-chlorophénol, ou le 2, 4-dichlorophénol sont largement employés comme solvants industriels. Ils sont toxiques et persistants dans l'environnement et ont causé de nombreuses pollutions des eaux et des sols. C'est la grande stabilité de la liaison C-Cl qui explique la non-biodégradabilité et la persistance de ces molécules.

La dégradation de ces composés par photocatalyse a été étudiée. Elle est possible mais demande un contrôle soigné des intermédiaires de réaction. Certaines études ont en effet démontré la présence d'autres composés organochlorés très toxiques parmi les sous-produits de dégradation de ces composés^{75,76}. La minéralisation complète a toutefois été atteinte. La minéralisation de ces composés organochlorés par photocatalyse commence par l'hydroxylation du cycle aromatique puis aboutit à l'ouverture du cycle et à la formation de composés aliphatiques. Les premiers intermédiaires réactionnels classiques sont des organochlorés de type chlorophénol, mais aussi du phénol, de la benzoquinone ou de l'hydroquinone.

2.7.4 Composés azotés

La dégradation des composés azotés comme les amines ou les amides par photocatalyse conduit à la formation de NH_4^+ , NO_3^- ou N_2 selon le pH, la concentration en oxygène dissout et l'état d'avancement de la réaction⁷⁷. Par exemple, les groupements amines

et amides sont majoritairement minéralisés en ions NH_4^+ alors que les groupes hydroxylamine du N-hydroxysuccinimide étaient photocatalytiquement convertis majoritairement en ions NO_3^- ⁷⁸. Il a aussi été prouvé que, dans le cas de composés (ici l'amarante, colorant alimentaire) présentant une fonction azoïque (double liaison $-\text{N}=\text{N}-$), l'azote de la double liaison était directement minéralisé et dégagé sous forme de diazote N_2 ⁷⁹. La rupture de la liaison C-N semble plus rapide que la rupture de la liaison C-C par photocatalyse.

Il faut également aborder le cas du cycle triazinique, comportant trois atomes de carbone et trois atomes d'azote, comme le montre la formule développée de l'acide cyanurique, Figure 12.

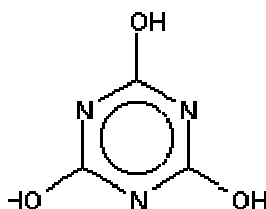


Figure 12 : L'acide cyanurique, comportant un cycle triazinique.

Le cycle triazinique, de part sa très grande stabilité chimique, est une des seules structures non dégradables par photocatalyse⁸⁰. Avec les composés contenant des liaisons fluor-carbone. Ces liaisons C-F sont elles aussi très stables et non dégradables photocatalytiquement.

2.7.5 Composés soufrés

La photodégradation des composés soufrés a été assez peu étudiée, bien qu'ils soient présents en quantités importantes dans les résidus pétroliers responsables de nombreuses pollutions marines. A part quelques travaux récents⁸¹⁻⁸⁴, le sujet est assez peu exploré dans la littérature. L'oxydation photocatalytique du 2-méthylthiophène a, par exemple, été effectuée dans une suspension aqueuse de TiO_2 , auquel un solvant a été ajouté pour dissoudre le composé. Des intermédiaires hydroxylés tels que les hydroxythiophènes ont été détectés, suggérant une dégradation par attaque de radicaux hydroxyles sur le cycle thiophène. Des études concernant la dégradation d'un pesticide organique contenant des atomes soufre ont montré que les groupements soufrés étaient convertis en ions sulfates SO_4^{2-} ⁸⁵.

2.7.6 Substances humiques

Les substances humiques sont une famille de macromolécules organiques à la structure générale complexe et mal définie. Elles sont constituées d'un réseau de chaînes carbonées et de fonctions souvent oxygénées ; carbonyles, acide carboxylique, hydroxyle, phénol, méthoxyle, ou quinone⁸⁶. La dénomination «substances humiques» regroupe les acides fulviques et les acides humiques. Ce sont ces molécules qui sont responsables de la coloration brun/jaune de certaines eaux naturelles. Elles représentent aussi une partie de la matière organique d'effluents industriels comme les lixiviats de décharge. Ces molécules sont formées naturellement durant la dégradation biologique de fibres végétales ou de résidus bactériens⁸⁷.

Les substances humiques sont hydrophobes, elles sont donc très facilement adsorbées sur du TiO₂. Les cinétiques d'adsorption sont rapides et l'équilibre est atteint en moins d'une demi heure avec des concentrations en TiO₂ de 1 g/L et des concentrations en acides humiques allant jusqu'à 100 ppm⁸⁸.

La constante d'adsorption des acides humiques sur TiO₂ est 200 fois supérieure à celle constatée pour l'acide salicylique⁸⁸. Cela peut s'expliquer par la présence de nombreux groupes fonctionnels à la surface des substances humiques facilitant la chimisorption sur les grains de TiO₂. Lorsque TiO₂ est saturé, les auteurs ont rapporté que le nombre maximal de molécules d'acide humique liées à TiO₂ est de 0,0026 mol/g de TiO₂. Cette valeur est 30 fois inférieure à celle de l'acide salicylique car l'encombrement stérique des acides humiques est bien supérieur.

A l'exception de certains auteurs⁸⁹, la plupart des équipes^{88, 90} ont constaté l'impossibilité de décrire les cinétiques d'adsorption des acides humiques avec le modèle de Langmuir. Cela s'explique par les phénomènes de surfaces complexes observés avec les acides humiques (chimisorption, formation de complexes de surface, adsorption dissociative), leur forte affinité avec la surface de TiO₂ et la nature hétérogène des échantillons d'acides humiques.

Chapitre 1

L'affinité des acides humiques avec TiO_2 étant importante, la compétition entre ces substances et les autres composés en solution modifie les cinétiques de dégradation. Certains auteurs ont constaté que la présence de substances humiques pouvait, dans le cas de dégradation par photolyse, augmenter les cinétiques de dégradation de polluants⁹¹. Cela s'explique par la formation de radicaux hydroxyles lorsque les substances humiques sont soumises à un rayonnement lumineux (phénomène naturel de génération de radicaux hydroxyles dans les cours d'eau). Les acides humiques se comportent alors comme des photosensibilisateurs. Certains auteurs ont même décrit la possibilité d'élaborer un procédé catalytique Acides Humiques/ TiO_2 ⁹². Cependant, la présence de substances humiques peut aussi provoquer une forte diminution de la vitesse de dégradation de composés polluants^{91,93,94}, voire une inhibition complète de TiO_2 à partir de 30 mg/L, les substances humiques jouant le rôle de pièges à radicaux. Elles consomment ainsi les radicaux hydroxyles formés à la surface du TiO_2 où elles sont adsorbées et inhibent la dégradation des polluants présents en solution.

Plusieurs auteurs ont essayé de purifier l'eau de ces substances humiques par photocatalyse, principalement en vue de production d'eau potable (par exemple en Irlande où l'eau est très riche en substances humiques naturelles). Les modèles traditionnellement employés en photocatalyse hétérogène ne semblent pas s'appliquer à la dégradation de substances humiques. Le modèle de Langmuir Hinshelwood se révèle inadapté^{88,90}. Palmer *et al.*⁹⁰ ont même montré que pour une concentration en acides humiques supérieure à 30 ppm, la vitesse de dégradation initiale décroît avec la concentration. Le facteur d'écran a pourtant été déclaré négligeable. L'effet est donc expliqué par deux hypothèses :

- à haute concentration d'acides humiques, les sous-produits de dégradation sont concentrés en solution et parviennent à se recombinaison entre eux, formant de nouvelles substances humiques.
- les substances humiques à forte concentration ont entraîné une coagulation de TiO_2 en poudre et provoqué une précipitation du catalyseur réduisant ainsi sa concentration en solution (initialement fixée à 1 g/L).

La vitesse moyenne de minéralisation, calculée d'après la production de CO_2 semble quasiment indépendante de la concentration initiale pour ces mêmes auteurs.

Palmer *et al.*⁸⁸ ont pu mettre en évidence l'existence de deux domaines distincts lors de la dégradation photocatalytique d'acides humiques. D'abord, le carbone organique total (COT) décroît doucement puis après environ deux heures d'irradiation, la décroissance du COT semble suivre une cinétique de pseudo premier ordre. La cinétique de minéralisation est représentée par la Figure 13 ci-dessous. Au bout de six heures, l'élimination du COT peut atteindre 80 % (avec $[\text{TiO}_2] = 1\text{g/L}$, COT initial de 50 mg/L, concentration initiale en acides humiques de 100 ppm (100 mg/L)).

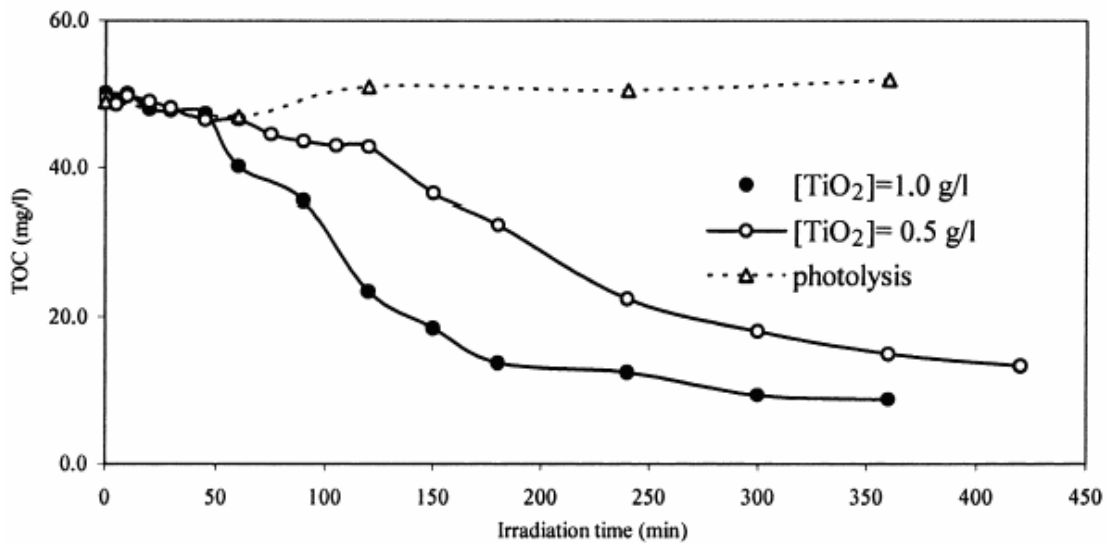


Figure 13 : cinétiques de dégradation photocatalytique d'acides humiques, avec $[\text{TiO}_2] = 0,5$ ou 1g/L ⁹⁰

La minéralisation totale par photocatalyse de substances humiques est possible et conduit à la formation de nombreux intermédiaires réactionnels, dont certains sont biodégradables, ce qui est intéressant pour les traitements biologiques et certains réfractaires à la photocatalyse (environ 10 % du COT initial)⁸⁸

Si la présence de substances humiques dans les effluents cibles ralentit trop les cinétiques de dégradation photocatalytique, il est possible de les faire précipiter en acidifiant l'effluent à traiter à $\text{pH} = 2$ ^{95,96}.

2.7.7 Pesticides

De nombreux pesticides sont dispersés dans l'environnement et principalement dans les eaux naturelles, suite à leur utilisation agricole. Ces composés sont généralement persistants en milieu naturel et toxiques pour les êtres vivants qui les ingèrent. Ils peuvent

provoquer des cancers ou des malformations chez les nouveaux nés⁹⁷. Ils sont donc peu biodégradables et actifs à très faible dose. Leur utilisation et leur taux de rejet dans les eaux sont strictement règlementés^{98,99}. La dégradation photocatalytique de nombreux pesticides a déjà été entreprise, ils sont, la plupart du temps, totalement minéralisés si le temps d'irradiation est suffisamment long¹⁰⁰⁻¹⁰³. Seuls les pesticides contenant un cycle triazinique, stable aux attaques oxydantes, ne sont pas totalement minéralisés⁸⁰. Le sous-produit organique final est l'acide cyanurique, non toxique. Certaines équipes mettent en garde contre l'apparition de sous-produits de dégradation plus toxiques que le produit initial^{104,105}

2.7.8 Huiles

Les dérivés huileux peuvent être dégradés par photocatalyse, même en présence d'eau marine salée⁸³. La photodégradation semble produire des sous-produits moins dangereux que la combustion¹⁰⁶.

2.7.9 Colorants

Les colorants sont une source de pollution aquatique majeure dans plusieurs pays en voie de développement ayant une forte activité textile comme le Vietnam, le Maroc et la Tunisie avec lesquels le LACE est en collaboration. 700000 tonnes de colorants sont produites annuellement dans le monde, la moitié étant constituée par des colorants azoïques¹⁰⁷. La part rejetée comme effluent est estimée à 15% de ce total^{108,109}. Les colorants textiles sont souvent peu biodégradables et s'accumulent dans l'environnement. Les colorants alimentaires semblent en revanche plus accessibles à la biodégradation¹¹⁰. La première étape de la dégradation photocatalytique de colorants azoïques est parfois la rupture de la double liaison -N=N-, provoquant une décoloration de l'effluent¹⁰⁷. Le modèle de LH semble adapté pour décrire la cinétique de photodégradation de bon nombre de colorants^{111,112}.

Il a été montré au cours de paragraphes précédents que la photocatalyse pouvait dégrader la plupart des composés organiques connus. Le procédé intéresse donc actuellement de nombreux laboratoires. Cependant, les applications de la photocatalyse utilisées à échelle industrielle pour le traitement d'eaux polluées sont encore rares. Le seul exemple commercial connu est la société canadienne Purifics¹¹³. Le paragraphe suivant a pour but le recensement des réacteurs pilotes ayant été conçus par différentes équipes, en vue de proposer un procédé d'épuration photocatalytique des effluents aqueux industriels.

3 Les réacteurs photocatalytiques

Depuis une vingtaine d'années, les chercheurs étudient la dégradation photocatalytique de polluants aqueux et d'effluents pollués. Ils ont mis en évidence la possibilité de dégrader jusqu'à la minéralisation complète de nombreux polluants. Il a aussi été prouvé que certains effluents industriels (colorants, lixiviats, effluents papetiers, ou effluents agricoles) pouvaient être traités dans une certaine mesure (diminution du COT, diminution de la toxicité, augmentation de la biodégradabilité) en laboratoire. Cependant, malgré l'efficacité reconnue de cette technique, il n'existe à ce jour que peu de réacteurs pilotes capables de traiter des débits d'effluents importants¹¹⁴ et quasiment aucun exemple de procédé commercialisé à l'exception d'un appareil conçu par une firme canadienne citée ci-dessus. Il est nécessaire de développer de nouveaux réacteurs respectant trois contraintes majeures :

- 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.

L'élaboration d'un réacteur photocatalytique à grande échelle est un problème plus complexe que pour la majorité des réacteurs chimiques. La nature hétérogène du phénomène et la nécessité d'éclairer le catalyseur ajoutent des contraintes supplémentaires aux problématiques habituelles du génie chimique : transfert de matière et turbulence, vitesse de réaction, homogénéité de l'effluent à traiter, minimisation des volumes morts, etc. Un réacteur efficace devra être capable de fournir, en plus de tous les requis d'un réacteur chimique classique, une quantité suffisante de catalyseur activé, c'est-à-dire irradié par la lumière¹¹⁵.

3.1 Catalyseurs

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.

En règle générale, les catalyseurs en poudre sont plus efficaces car leur surface de contact avec l'effluent à traiter est supérieure à celle de catalyseurs supportés, ce qui favorise le transfert de matière de la solution vers le catalyseur. Cependant, l'utilisation de suspensions nécessite une séparation et un recyclage du catalyseur difficiles 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.

Pour s'affranchir de ces problèmes, de nombreux moyens ont été imaginés pour supporter le dioxyde de titane sur une large gamme de matériaux¹¹⁵. Plusieurs équipes ont tenté d'immobiliser TiO_2 sur les parois du réacteur¹¹⁶, sur des membranes céramique¹¹⁷, sur des fibres de verre¹¹⁸, sur des membranes semi-perméables¹¹⁹, sur des fibres de silice tissées¹²⁰, sur des anneaux¹²¹ ou billes¹²² de verre ou anneaux de Raschig¹²³, dans des capsules imperméables¹²⁴, sur du papier, ou encore sur des fibres optiques^{125, 126, 127}. 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. Les problèmes principaux que l'on rencontre lorsque l'on utilise TiO_2 supporté sont :

- une diminution de la surface spécifique du catalyseur, qui induit la diminution du transfert de polluant de l'effluent vers le catalyseur
- des effets répulsifs de la silice supportant le TiO_2 sur certains composés ionisés
- un relargage de TiO_2 dans la phase liquide.

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

3.2 Géométries

Différents types de réacteurs photocatalytiques ont été développés dans divers laboratoires. 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 terme de consommation d'énergie renouvelable et très en phase avec les problématiques de développement durable.

3.2.1 Réacteurs photocatalytiques avec lumière artificielle

De nombreuses équipes travaillent en laboratoire avec 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.

3.2.1.1 Les réacteurs à irradiation radiale (*lampe plongeante centrale*)

Certains réacteurs, dits annulaires, possèdent une ou des lampes plongeantes à l'intérieur du réacteur. La solution irradiée circule autour de la source lumineuse. Les parois du réacteur sont généralement réfléchissantes ou recouvertes d'un média photocatalytique.

3.2.1.2 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 transparent possible à la lumière et ne pas absorber le rayonnement à la longueur d'onde émise par les lampes

3.2.1.3 Les 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 exotiques, citons par exemple le réacteur photocatalytique fontaine de Li Puma *et al.*¹²⁸, où la solution à traiter est mélangée au catalyseur TiO₂ en poudre, dispersée en un lame d'eau très fine et éclairée par des lampes situées au dessus de la fontaine.

Le réacteur photocatalytique à écoulement de Taylor Couette^{129,130} 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.

Citons aussi le réacteur à disque tournant développé par Dionysiou *et al.*¹³¹, qui permet la formation d'une couche mince de fluide à la surface d'un disque rotatif éclairé et enduit de TiO_2 .

3.2.2 Réacteurs Solaires

La génération artificielle de photons UV pour la dégradation de polluants aqueux est l'élément le plus coûteux en énergie lors du fonctionnement d'unités de traitement photocatalytique et rend ce type de traitement coûteux par rapport à d'autres techniques d'oxydation¹³². C'est pourquoi le soleil peut être utilisé comme source gratuite d'énergie lumineuse. 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.

3.2.2.1 Photoréacteur avec concentrateur en auge parabolique ou *Parabolic Trough Reactor (PTR)*

Les rayons solaires sont collectés et concentrés de 30 à 50 fois par un miroir parabolique (Figure 14), puis dirigés vers un tube en verre où circule l'effluent en écoulement de type piston. La solution à traiter est irradiée par ce flux lumineux concentré. C'est avec des réacteurs de ce type qu'ont été installées les premières unités grandeur nature de traitement photocatalytique solaire à Almeria (Espagne) et à Albuquerque (USA)¹¹⁴. L'inconvénient de ce type de réacteurs est que seule la lumière solaire directe frappant le miroir parabolique est utilisée, alors que la lumière diffuse reste inemployée¹³³. De plus l'utilisation de systèmes optiques (miroirs, réflecteurs) entraîne une perte d'une partie de l'intensité lumineuse. TiO_2 peut être employé en suspension dans l'effluent à traiter ou en supporté sur un barreau placé à l'intérieur du tube de verre.

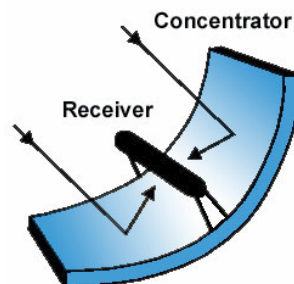


Figure 14: schéma d'un collecteur solaire parabolique, d'après¹³⁴

3.2.2.2 *Photoréacteur à lit fixe et à flux ruisselant ou Thin Film Fixed Bed Reactor (TFFBR)*

C'est l'un des premiers réacteurs non concentrateurs à avoir été développé. Il peut donc utiliser les photons UV provenant de la lumière directe ou diffuse. Bird *et al.*¹³⁵ ont démontré en 1983 que la part de lumière solaire directe atteignant la surface de la terre est approximativement égale à la part de lumière diffuse. Les systèmes à concentrateurs de lumière n'utilisent donc que la moitié de l'énergie solaire disponible dans la surface qu'ils occupent. Le TFFBR est constitué d'une plaque inclinée plane ou en escalier à la surface de laquelle ruisselle une mince lame d'eau à traiter. Le catalyseur est supporté sur la plaque et éclairé par le rayonnement solaire. Ce type de réacteur est en général plus efficace que les systèmes concentrateurs car il la totalité du rayonnement lumineux est utilisé pour activer le catalyseur.

3.2.2.3 *Photoréacteur à collecteur compose parabolique ou Compound Parabolic Collector Reactor (CPC Reactor)*

Le fonctionnement du CPCR est similaire au PTR. Il est formé de tubes de verre dans lesquels l'effluent à traiter est en écoulement piston. La différence entre ces deux systèmes se situe au niveau du collecteur solaire. Un PTR possède un miroir parabolique ayant le tube de verre dans sa ligne focale. Seule la lumière perpendiculaire au réacteur est utilisée pour l'activation du photocatalyseur. Le collecteur d'un CPCR consiste en deux miroirs semi-circulaires mis côte à côte, prolongés sur leur bord externe par une extension parabolique dont la ligne focale se situe à la connexion des deux demi-cercles, là où se trouve le tube de verre où a lieu la réaction photocatalytique. Grâce à cette géométrie particulière, la lumière venant de toutes les directions et frappant le collecteur est redirigée vers le tube. La lumière n'est quasiment pas concentrée mais toute la lumière diffuse, ou directe, peut être utilisée pour activer le catalyseur¹³⁶. TiO_2 peut être employé en suspension dans l'effluent à traiter ou en supporté sur un barreau placé à l'intérieur du tube de verre.

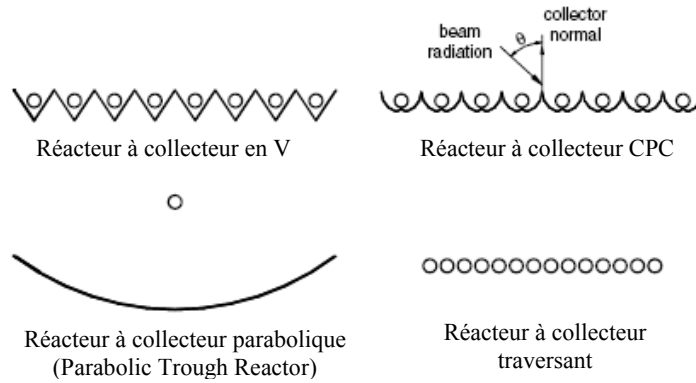


Figure 16 : vue en coupe des collecteurs solaires de différents types de réacteurs¹³⁶

3.2.2.4 Photoréacteur à double enveloppe ou Double skin sheet Reactor

C'est un type de réacteur non concentrateur (comme le CPC, par opposition au PTR) plus récent que le CPC. Le corps du réacteur est une boîte entièrement constituée de plexiglas transparent. Des canaux sont délimités par des cloisons successives, elles aussi faites de plexiglas, assurant un temps de parcours donné à l'effluent dans le réacteur. L'eau est pompée dans le réacteur et circule dans les canaux. Le catalyseur est employé sous forme de poudre en suspension dans la solution à traiter. Ce type de réacteur est aussi parfois désigné sous le nom de « labyrinth flow reactor » et se rapproche, dans le principe de conception du réacteur à collecteur traversant.

Le développement de réacteurs photocatalytiques de taille pilote ou industrielle apparaît être aujourd'hui une problématique essentielle en vue du développement commercial de la photocatalyse. C'est une technique d'oxydation avancée possédant de nombreux atouts, mais encore sous-utilisée du fait de sa relative confidentialité. Le développement de prototypes efficaces permettrait la mise en place de pilotes directement sur sites industriels pour assurer le traitement d'effluents pollués. C'est dans cette optique que le traitement de deux types d'effluents potentiellement intéressants à dégrader par photocatalyse en raison de leur faible biodégradabilité a été envisagé. Mais l'application à des effluents réels risque de soulever des problèmes non rencontrés lors d'expériences en laboratoire.

4 La problématique du traitement photocatalytique d'effluents aqueux réels

Nous envisageons l'application de la photocatalyse pour le traitement de deux types d'effluents aqueux industriels : les lixiviats de décharge, souvent peu biodégradables et les eaux contenant des composés pharmaceutiques, difficilement éliminés par les stations d'épuration urbaines. Avant de discuter des problèmes qui pourraient apparaître lors d'un éventuel traitement photocatalytique, nous présenterons brièvement la nature de ces effluents.

4.1 Les lixiviats de décharge

4.1.1 Définition

«Lors de leur stockage et sous l'action conjuguée de l'eau de pluie et de la fermentation naturelle, les déchets produisent une fraction liquide appelée "lixiviats". Riches en matière organique et en éléments-traces, ces lixiviats ne peuvent être rejetés directement dans le milieu naturel et doivent être soigneusement collectés et traités.»¹³⁷

4.1.2 Genèse des lixiviats

Dès que les déchets sont stockés, ils sont soumis à des évolutions sous l'influence de deux types de processus.

- Processus physico-chimiques

Ils sont le résultat de l'interaction des déchets avec :

- L'eau pluviale ou l'humidité résiduelle des déchets
- Les composés minéraux ou organiques contenus dans les autres déchets.

Il se produit donc dans les décharges une multitude de phénomènes de lessivage, de lixiviation, d'hydrolyse, de complexation, d'oxydoréduction ou de sorption en fonction des conditions du milieu qui sont par nature variables dans le temps.

- Processus biologiques

Les mécanismes biologiques semblent avoir une part prépondérante dans la genèse des lixiviats. Les microorganismes contenus dans les déchets ou déjà présents dans la décharge

Chapitre 1

vont entraîner, de part leur activité, de profondes modifications de la nature du massif de déchets. Cette évolution se divise selon les auteurs en trois à cinq phases distinctes^{138,139}. Chaque phase (aérobie, acidogène, méthanogène) dure de quelques mois à plusieurs années¹⁴⁰. La dernière phase d'évolution correspond à la stabilisation de l'évolution chimique et biologique de la décharge et de la composition des lixiviats.

Les déchets jetés en décharge contiennent naturellement de nombreuses sources de matière organique : résidus alimentaires, papiers, cartons, déchets verts, etc. Sous l'action des bactéries et des conditions du milieu, cette matière organique originelle est dégradée en petites molécules. Les composés facilement biodégradables sont rapidement minéralisés (hydrates de carbone, acides simples, protéines et acides aminés, etc..) au cours des premières phases d'évolution de la décharge.

D'autres molécules organiques, souvent plus complexes, résistent à la biodégradation et sont les précurseurs des substances humiques (cellulose, lignine). Sous l'action d'enzymes bactériennes (polymérase destinées à dégrader la matière organique), ces molécules sont élaguées de certaines de leurs fonctions mais se condensent pour donner de nouvelles molécules plus stables : les acides fulviques.

Les polymérase bactériennes continuent leur travail de biotransformation des acides fulviques. Elles éliminent les groupements les plus facilement biodégradables pour ne laisser que le squelette très stable. Par polymérisation de plusieurs acides fulviques, la taille du squelette augmente et la molécule devient de moins en moins biodégradable. Les molécules ainsi formées sont les acides humiques¹⁴¹. De plus, lorsque la décharge passe après quelques années d'évolution en phase de méthanogénèse (processus anaérobie), les bactéries aérobies massivement présentes en phase aérobie (acidogénèse) meurent. Les constituants de leurs membranes peuvent alors aussi servir de précurseur aux substances humiques.

Quand de l'eau de ruissellement percole à travers une décharge, elle se charge de nombreux polluants contenus dans les déchets solides entreposés et libérés dans le milieu par les processus cités ci-dessus. Il se forme des effluents complexes¹⁴², les lixiviats, que leurs nombreuses variations, tant en terme de volume produit que de composition, rendent difficiles à traiter par les filières biologiques classiques¹⁴³.

4.1.2.1 Composition des lixiviats

La composition des lixiviats dépend de plusieurs paramètres^{142,144}, parmi lesquels on peut citer les réactions de dégradation qui interviennent dans les déchets, le climat et l'humidité liés à l'emplacement géographique de la décharge, la composition initiale des déchets stockés, la taille et le mode de gestion de la décharge ou le climat. Cependant, trois facteurs semblent prédominants dans la composition et la concentration des lixiviats :

- l'âge de la décharge
- la nature des déchets stockés
- le volume d'eau qui s'infiltré dans la décharge

La composition chimique des lixiviats évolue fortement au cours du temps et des saisons, mais d'après la littérature, on peut diviser les substances contenues dans les lixiviats en quatre grandes familles^{142,144} :

- matières organiques dissoutes ou particulaires. Les acides carboxyliques simples, ou acides gras volatils (acétique, propionique, butyrique) représentent près de 85% de la matière organique d'un lixiviat jeune. Dans un lixiviat vieux, en revanche, les acides humiques et fulviques sont majoritaires car les acides gras volatils ont été biodégradés en majeure partie.
- composés inorganiques : sels, ions minéraux (hydrogènocarbonates, chlorures, sulfates, ammoniums), azote et phosphore inorganique
- métaux, principalement du fer, mais aussi des métaux lourds
- composés organiques xénobiotiques (hydrocarbures halogénés)

La complexité et la variabilité de ces effluents ne permettent pas d'en donner une composition quantitative précise. Cependant, le Tableau 1 résume les valeurs que l'on peut s'attendre à rencontrer pour certains paramètres des lixiviats.

Chapitre 1

Variable	Acidogène	Méthanogène
pH (-)	4,5 - 7,8	6,4 - 9
Alcalinité, donnée en concentration de CaCO ₃	160-15870 <i>0.16 – 15.87 g/L</i>	100-11500 <i>0.1 – 11.5 g/L</i>
Conductivité (mS/m)	47 - 5200	160 - 1930
COT	350 - 29000	14 - 2270
DCO	400 - 152000	< 1 - 8000
DBO	500 - 68000	< 0,5 - 1770
NH ₄ (azote amoniacal)	8,5 - 3610	< 1 - 2040 (<1 - 3000)
NO ₃ ⁻ (azote nitrique)	< 0,2 - 18 (0,1 - 50)	< 0,1 - 64 (<0,1 - 64)
NO ₂ ⁻ (azote nitreux)	< 0,01 - 1,4 (0 - 25)	< 0,01 - 7,2 (<0,01 - 25)
PO ₄ ⁻ (Phosphates)	< 0,05 - 22,6	< 0,01 - 18,4
SO ₄ ⁻ (sulphates)	4 - 2800 (4 - 2800)	< 1 - 1190 (<1 - 2500)
Na ⁺	29 - 3000 (1 - 6800)	4 - 3650 (1 - 6800)
Cl ⁻	8,5 - 5000; (<1 - 12400)	<1 - 5000 (<1 - 12400)
Fe ³⁺ ou Fe ²⁺	0,1 - 2300	0,2 - 330
Cr ³⁺ ou Cr ⁶⁺	<0,01 - 1,5; (0,002 - 1,6)	<0,00001 - 0,7 (<0,00001 - 1,6)
Ni ²⁺	<0,01 - 1,8 (<0,01 - 2,05)	0,0036 - 0,6 (0,0036 - 2,05)
Cu ²⁺	0,003 - 1,1 (0,003 - 1,4)	<0,0007 - 0,6 (<0,0007 - 1,4)
Zn ²⁺	0,02 - 200	<0,005 - 9
Cd ²⁺	<0,0002 - 0,1 (<0,0002 - 0,525)	<0,00001 - 0,9 (<0,00001 - 0,9)
Pb ²⁺	<0,001 - 0,9 (<0,001 - 1,02)	<0,0001 - 1,9 (<0,0001 - 1,9)

Tableau 1: Composition des lixiviats acidogènes et méthanogènes. Les gammes de concentration sont données en mg/L (sauf précision contraire)¹³⁹. Les valeurs entre parenthèses indiquent que l'auteur n'a pas précisé explicitement la distinction entre lixiviats acidogènes ou méthanogènes.

4.1.3 Production de lixiviats

Les lixiviats sont formés quand la teneur en humidité des déchets excède leur capacité de rétention d'eau. L'eau présente en excès ruisselle alors et percole dans la décharge en se chargeant en polluants. Plusieurs études^{145,146} ont proposé des modèles hydrologiques simples ou plus complexes permettant de prévoir de manière satisfaisante la production de lixiviats

d'une décharge. Citons, à titre d'exemple, une formule empirique permettant de prédire la quantité de lixiviats produite par une décharge¹⁴⁷ que l'on peut assimiler à un média poreux¹⁴⁶ :

$$Q_L = pS_1 - eS_2 + I_w Q_w \quad (28)$$

Avec

- Q_L : ($m^3 \cdot an^{-1}$) production annuelle de lixiviats
- P : ($m \cdot an^{-1}$), la hauteur de précipitation annuelle enregistrée sur le site
- e : ($m \cdot an^{-1}$), le taux d'évaporation annuelle estimé à partir des températures moyennes mensuelles mesurées sur le site
- I_w : ($m^3 \cdot t^{-1}$), le volume d'eau relâché par les déchets au cours de leur compaction (estimé à 0.017 (11))
- Q_w : ($t \cdot an^{-1}$), la masse de déchets stockés annuellement
- S_1 : (m^2), la surface où l'infiltration est possible
- S_2 (m^2) : la surface totale de la décharge, supposée constante dans le temps

Les lixiviats circulent à travers la décharge en suivant des canaux préférentiels. Il existe donc des court-circuits et des volumes morts en matière d'écoulement à l'intérieur des décharges^{146,148,149}. Cela explique en partie la grande variabilité spatiale des lixiviats : suivant l'emplacement et la profondeur du point d'échantillonnage, la composition d'un extrait de lixiviats pourra être différente. Le seul moyen de parer à ces variations et d'évaluer de manière satisfaisante la composition d'un lixiviat est de multiplier les points de prélèvement.

4.1.4 Lixiviats et photocatalyse

Le traitement photocatalytique des lixiviats a été envisagé par quelques équipes avec des résultats assez divers. Si certains auteurs affirment que la photocatalyse est particulièrement adaptée à cette problématique¹⁵⁰, d'autres n'ont pas constaté de minéralisation complète de la charge organique des lixiviats¹⁵¹. Il semble que selon la nature des lixiviats, certaines molécules comme les cyclopentasiloxane ou les cyclohexasiloxanes, difficilement photodégradables, puissent empoisonner le catalyseur et provoquer sa désactivation. La régénération du catalyseur par sonication pourrait être une solution à ce problème. La photocatalyse des lixiviats s'est révélée dépendante du pH dans le cas d'un lixiviat chargé en ions carbonates CO_3^{2-} ou hydrogencarbonates HCO_3^- , car ces carbonates inorganiques sont dégazés sous forme de CO_2 à pH acide¹⁵².

La grande variabilité de la composition chimique des lixiviats de décharge rend difficile une étude définitive quant à la possibilité de traiter les lixiviats par photocatalyse. Il apparaît envisageable d'utiliser la photocatalyse comme traitement final d'oxydation servant à éliminer les composés toxiques et non biodégradables. Mais l'efficacité de la photocatalyse pourra être dépendante de la mise en place de prétraitement visant à ajuster le pH, à éliminer le surplus de matière organique en suspension ou à abaisser la concentration de certains sels inorganiques néfastes à la dégradation photocatalytique (Cl^- , SO_4^{2-}) s'ils sont présents en trop grande quantité. La variabilité de la nature des lixiviats a encouragé à la mise au point d'effluents synthétiques proches en terme de charge organique, de concentration en ions inorganiques, etc. Des résultats encourageants ont été obtenus en ce sens. La photocatalyse est apte à diminuer la charge organique non biodégradable d'un lixiviat modèle (constituée d'acides humiques) et peut faire augmenter sa biodégradabilité¹⁵³ en dégradant partiellement la structure des acides humiques.

La photocatalyse peut donc être envisagée comme une étape intéressante du traitement des lixiviats. C'est la nature de chaque lixiviat qui devra déterminer la nécessité ou non de prétraiter l'effluent et la place d'un module photocatalytique dans la filière de traitement.

4.2 Les composés pharmaceutiques dans les eaux naturelles

Voici quinze ans environ que la communauté scientifique a pris conscience de la présence dans l'eau d'une nouvelle catégorie de polluants : les composés pharmaceutiques et vétérinaires (antibiotiques, hormones, tranquillisants, antalgiques, produits utilisés en chimiothérapie du cancer, agents de contraste utilisés en radiologie, etc.)

La première étude qui détecta la présence de médicaments dans l'eau date de 1976. Les tests eurent lieu aux USA à la station d'épuration des eaux de Kansas City¹⁵⁴. En 1992, des chercheurs allemands identifièrent dans l'eau de Berlin et dans certaines rivières de l'acide clofibrique (CA)^{155,156} médicament utilisé contre le cholestérol. Depuis, en Allemagne, Suède, Danemark, des chercheurs ont mesuré régulièrement les taux de CA et d'autres médicaments dans les lacs, rivières et mers¹⁵⁷. La Mer du Nord toute entière présente des quantités

mesurables d'acide clofibrique de même que le Pô et le Danube. Les chercheurs estiment que la Mer du Nord contient de 48 à 96 tonnes d'acide clofibrique. Plus inquiétant, on a trouvé dans l'eau domestique, en différents endroits de Berlin, des concentrations de CA allant de 10 à 270 ng/L. Des études ont été menées dans de nombreux pays (Europe, Brésil, Canada, USA, etc.) et des centaines de composés ont été recherchés et parfois trouvés dans des milieux aquatiques variés. Ces médicaments se retrouvent en quantités mesurables dans les eaux de surfaces, les eaux souterraines et l'eau domestique.

Après une rapide présentation des sources possibles de contamination et les difficultés inhérentes au traitement de substances pharmaceutiques, nous détaillerons les différents types de composés pharmaceutiques retrouvés dans l'environnement, leurs concentrations moyennes, les moyens analytiques développés pour les analyser et leurs conséquences possibles sur l'environnement.

4.2.1 Sources de contamination de l'environnement par les composés pharmaceutiques

Les substances d'origine pharmaceutique retrouvées dans l'environnement proviennent vraisemblablement de plusieurs sources :

- effluents hospitaliers
- urines de personnes ingérant des médicaments
- eaux urbaines contaminées par les deux sources précédentes
- lixiviats mal collectés
- compléments alimentaires et traitements vétérinaires utilisés pour les animaux d'élevage
- eaux souterraines profondes contaminées antérieurement lorsque les normes de rejet étaient moins strictes qu'actuellement.

Les médicaments absorbés par des patients (humains, mais aussi animaux) sont ensuite excrétés et rejetés dans l'environnement par les chasses d'eau, l'épandage des boues de station d'épuration, etc. 30% des médicaments fabriqués entre 1992 et 1995 étaient liposolubles¹⁵⁸, ce qui permet le passage à travers la membrane cellulaire, puis la libération du principe actif à l'intérieur de la cellule. Ainsi, une fois excrétés dans l'environnement, ils entrent dans la

chaîne alimentaire et se concentrent de plus en plus. D'autres médicaments, conçus pour être résistants, ont une structure chimique qui se maintient suffisamment longtemps pour exercer une action thérapeutique. Une fois excrétés, ils persistent dans l'environnement et restent chimiquement actifs. De plus, lorsqu'une personne ou un animal absorbe un médicament, 50 à 90 % sont excrétés tels quels ⁽¹⁵⁸⁾ ; le reste de l'excrétion se fait sous forme de métabolites (produits chimiques dérivés de l'interaction du corps et des médicaments). Certains métabolites sont plus liposolubles encore que le médicament dont ils sont dérivés.

Le mode de contamination des eaux de surface (rivières, lacs, etc.) le plus courant est le suivant : les substances pharmaceutiques, rejetées par les hôpitaux ou les particuliers sous traitement, sont collectées dans les STEP (station de traitement et d'épuration) urbaines. Certaines substances peu ou pas biodégradables échappent au traitement biologique et sont rejetées en rivière par les STEP. Certains médicaments (antibiotiques, désinfectants) sont toxiques pour les bactéries peuplant les bassins de boues activées et non métabolisés. Une étude a montré que d'autres composés étaient simplement chimiquement trop résistants à la biodégradation pour être efficacement traités par les stations d'épuration urbaines dimensionnées avant tout pour éliminer la pollution organique classique¹⁵⁹. Il est probable que des STEP dimensionnées pour des temps de séjour des effluents plus longs dans les bassins biologiques permettraient la décomposition de certains composés pharmaceutiques. Actuellement, les composés pharmaceutiques non traités par les STEP sont rejetés en rivière et la diffusion des polluants dans l'environnement (rivières, aquifères, sols) commence. Les substances pharmaceutiques sont en général très faiblement dosées mais très actives.

4.2.2 Les classes de substances pharmaceutiques retrouvées dans l'environnement

Une étude très complète a été publiée en Allemagne par T. Heberer¹⁶⁰. Les principales classes de substances pharmaceutiques classées par application thérapeutique, ont été recherchées et quantifiées dans les eaux de rivière, les eaux résiduaires et dans certains cas dans les eaux potables. Les classes de substances concernées sont les suivantes :

- analgésiques, anti-inflammatoires
- antibiotiques
- antiepileptiques

- β -bloquants
- hypocholestérolémiants
- agents de contraste iodés
- cytostatiques
- hormones de synthèse / contraceptifs.

4.2.3 Méthodes analytiques utilisées pour détecter les composés pharmaceutiques actifs dans les eaux

Les médicaments se retrouvent en règle générale à faible concentration dans les eaux (du ng/L au $\mu\text{g/L}$). De plus la matrice « eau naturelle » contient une grande quantité de substances diverses. Des méthodes d'analyse performantes ont été utilisées pour analyser ces composés dans les eaux du Bade Wurtemberg ¹⁶¹:

- Extraction phase solide (sur divers matériaux spécifiques aux substances que l'on recherche)-HPLC - ESI (ElectroSpray Ionisation) - MS-MS
- Extraction phase solide - GC - MS (après dérivation des composés acides)

Les limites de détection de ce genre de techniques sont de l'ordre de 3 à 5 ng/L et les limites de détermination de l'ordre de 15 ng/L.

D'autres équipes ont utilisé la HPLC à barrette de diode et détecteur à fluorescence, équipée d'une colonne ODS-Hypersil. Ils ont ainsi analysé l'acide clofibrique, des antibiotiques, de l'Imeprol et de l'Iopromil¹⁶².

D'autres études ont été réalisées en utilisant des techniques LC-MS-MS ou GC-ESI-MS, avec une limite de quantification de l'ordre de 20 ng/L¹⁵⁹.

4.2.4 Conséquences possibles pour l'environnement

Les effets de faibles doses de médicaments disséminés dans l'environnement sont encore assez mal connus. Les médicaments sont libérés à très faibles concentrations mais en permanence dans le milieu naturel et ce phénomène est complexe à appréhender.

Des expériences en laboratoire ont montré que de faibles doses de désinfectants n'étaient pas directement toxiques pour le milieu aquatique mais ont favorisé le développement de certaines espèces de plantes et de bactéries au détriment d'autres.

De nombreuses substances pharmaceutiques comme les perturbateurs endocriniens sont suspectées d'avoir des effets sur les écosystèmes et la santé humaine¹⁶³. L'exposition régulière à des doses allant de 2 à 100 ng/L d'éthylœstradiol (oestrogènes) ont provoqué des difformités chez *Chiromonas riparius*, des modifications du ratio mâles/femelles à la naissance chez *Gammarus pulex* et des malformations sexuelles chez de nombreux poissons mâles à partir de 2 ng/L.

Des études écotoxicologiques similaires ont été menées pour étudier la toxicité de l'Ibuprofen et du Diclofenac, mais il reste difficile d'estimer la toxicité pour des expositions chroniques à de faibles doses de produits, comme c'est le cas en milieu aquatique naturel. Certaines équipes ont aussi fait remarquer que les désinfectants et antibiotiques étaient d'abord très toxiques pour la flore bactérienne des stations d'épuration mais qu'à l'inverse certaines bactéries développent une résistance aux antibiotiques et pourraient devenir dangereuses pour l'homme¹⁶⁴.

4.2.5 Composés pharmaceutiques et photocatalyse

Les STEP urbaines ne sont pas aptes à traiter correctement un certain nombre de médicaments pour des raisons de temps de séjour trop courts dans les bassins de boues activées, de non-biodégradabilité ou de toxicité pour les bactéries. Il sera sûrement souhaitable de développer des procédés de traitement adaptés à cette problématique dans les années à venir. Certains auteurs font état de bons résultats obtenus par diverses TOA : Ozonation, UV/H₂O₂ ou O₃/H₂O₂¹⁶⁵.

Chapitre 1

Doll et Frimel ¹⁶²ont publié récemment une étude très complète de la dégradation photocatalytique d'antibiotiques, de l'acide clofibrique et d'Ioméprol en présence de matière organique naturelle. Malgré un ralentissement des cinétiques observées dans l'eau distillée dû à l'adsorption compétitive entre la matière organique et les médicaments et au piégeage des trous photo-induits par la matière organique, les cinétiques de disparition restent convenables. Une diminution de la vitesse de dégradation de 40% a été constatée en présence de 0,5g/L de carbone organique dissout. Cependant, les expériences ont été effectuées avec des concentrations de 4 mg/L de carbamazépine, ce qui est bien supérieur aux concentrations observées dans l'environnement.

Ces résultats restent encourageants. Les techniques d'oxydation avancée et particulièrement la photocatalyse, semblent être une voie prometteuse de traitement.

Chapitre **2**

Matériel et méthodes

Les dispositifs expérimentaux présentés ici ont été développés au LACE ou par des partenaires du laboratoire (certains réacteurs et matériaux photocatalytiques notamment). Ils ont été mis en œuvre pour réaliser ce travail de thèse. Les réactifs utilisés ont d'abord été décrits. La seconde partie de ce chapitre est consacrée aux matériaux photocatalytiques utilisés dans cette étude. Les différents réacteurs photocatalytiques sont présentés dans une troisième partie, avant d'aborder les appareils analytiques et le protocole expérimental employés.

1 Réactifs

Différents composés organiques ont été utilisés pour ce travail. Leurs caractéristiques sont décrites ci dessous

1.1 *Le phénol et trois de ses sous-produits de dégradation*

Le phénol utilisé est fourni par Aldrich, sa pureté est de 99%. C'est un composé aromatique ayant une masse molaire de 94 g/mol. Il a été choisi comme polluant organique modèle car il contient un cycle aromatique, et une fonction –OH comme de nombreux polluants organiques des eaux, mais conserve une structure relativement simple.

Trois sous-produits de dégradation hydroxylés ont été recherchés en solution après oxydation du phénol par attaque des radicaux hydroxyles. Ils ont aussi été achetés purs dans le commerce :

- La benzoquinone provient de Fluka. Sa pureté est supérieure à 98 %.
- L'hydroquinone provient du fournisseur Riedel de Haën, elle est pure à plus de 99,5%.
- Le catechol est fourni par Aldrich, sa pureté dépasse les 99%.

La structure chimique et la masse molaire du phénol et de ses trois sous-produits d'oxydation sont récapitulées dans le Tableau 1.




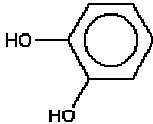
Espèce	Phénol	Benzoquinone	Hydroquinone	Catéchol
Formule brute	C_6H_5OH	$C_6H_4O_2$	$C_6H_6O_2$	$C_6H_6O_2$
Masse molaire (g/mol)	94,11	108,09	110,11	110,11
Structure chimique				

Tableau 1: Le phénol et ses trois premiers sous-produits de dégradation.

1.2 Les acides humiques

Les acides humiques ont été utilisés comme perturbateurs modèles du procédé photocatalytique. Ce sont de grosses molécules organiques polyaromatiques que l'on trouve de manière ubiquiste dans toutes les eaux naturelles. Les acides humiques utilisés au cours de ce travail ont été fournis par Acros Organics. Ils sont vendus mélangés à du chlorure de sodium. La proportion d'acides humiques dans le mélange est de 50 à 60% (donnée par Aldrich). La masse molaire et la structure chimique ne peuvent être déterminées de façon précise pour ce type de composés. On peut seulement affirmer qu'ils sont formés de nombreux cycles aromatiques qui forment le noyau polymérique de la molécule, et de fonctions oxygénées mais aussi azotées. Leur masse moléculaire, élevée et non fixée, varie de quelques centaines à plus de 10000 g/mol⁸⁸. La Figure 1 est une représentation en 3D d'une structure de type acide humique.

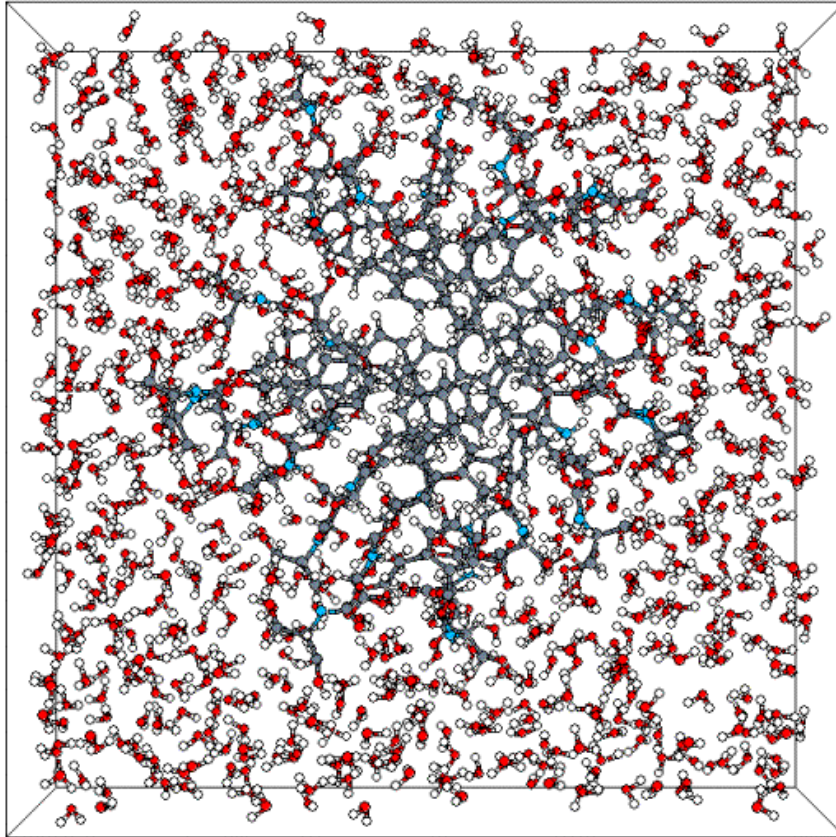


Figure 1: Structure de type acide humique en solution aqueuse, constituée de 24 monomères aromatiques. Les atomes de carbone sont représentés en noir, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc¹⁶⁶.

1.3 Eaux

Deux types d'eaux ont été employés au cours de ce travail :

- L'eau ultrapure, produite par un système de filtration sur résine Millipore (appelé Milli Q), utilisée pour les expériences en réacteur de 1L. L'eau Milli Q a une résistivité 18,2 M Ω .cm. Le COT (Carbone Organique Total) dissout est compris entre 1 et 10 μ g/L. Le débit maximal de production de l'appareil est de 1,5 L/min.
- L'eau de source « Source Montcalm » commerciale, faiblement minéralisée, dont les teneurs en minéraux dissous sont les suivantes : [Ca²⁺] = 3 mg/L, [Na⁺] = 1,5 mg/L, [Mg²⁺] = 0,6 mg/L, [K⁺] = 0,4 mg/L, [SO₄²⁻] = 8,7 mg/L, [SiO₂] = 7,5 mg/L, [HCO₃⁻] = 5,2 mg/L, [NO₃⁻] = 0,9 mg/L, [Cl⁻] = 0,6 mg/L. Cette eau a été utilisée pour les

expériences nécessitant des volumes d'eau importants, car la production de grandes quantités d'eau ultrapure est trop coûteuse en consommables (résines échangeuses d'ions, filtres, adsorbants, etc.). Toutes les expériences réalisées sur les réacteurs CPC, Escalier (TFFBR) et RPM utilisent de l'eau de source Montcalm.

L'eau de source Montcalm a aussi été utilisée dans le réacteur 1L pour comparer les dégradations obtenues avec l'eau Ultrapure Millipore et l'eau de source. Nous n'avons pas noté d'influence mesurable du changement d'eau sur la dégradation du phénol par photocatalyse dans le réacteur 1 L.

2 Matériaux

Trois principaux types de catalyseurs commerciaux ont été utilisés pendant cette étude :

- TiO₂ en poudre Millennium PC500
- Papier non tissé enduit de TiO₂ 1049, produit par Ahlström
- Aiguilleté de silice Quartzel enduit de TiO₂, développé par Saint Gobain Quartz,

Des expériences ont aussi été réalisées avec d'autres aiguilletés de silice non commerciaux produits par Saint Gobain, de teneurs en TiO₂ diverses.

2.1 Millennium PC500

Commercialisé par la firme Millennium, le PC500 a été utilisé comme catalyseur de référence au cours de ce travail. Il se présente sous forme de poudre et est utilisé en suspension dans la solution à traiter. Il est constitué d'une seule forme cristalline de TiO₂ : l'anatase, connue pour son activité photocatalytique supérieure à celle du rutile. La taille moyenne des grains est de 5 à 10 nm. Sa surface spécifique est de 300 m²/g. La Figure 2 est un cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) d'un échantillon de poudre PC500. Tous les clichés MEB été pris avec l'aide de Christian Duchamp, spécialiste du LACE en la matière.

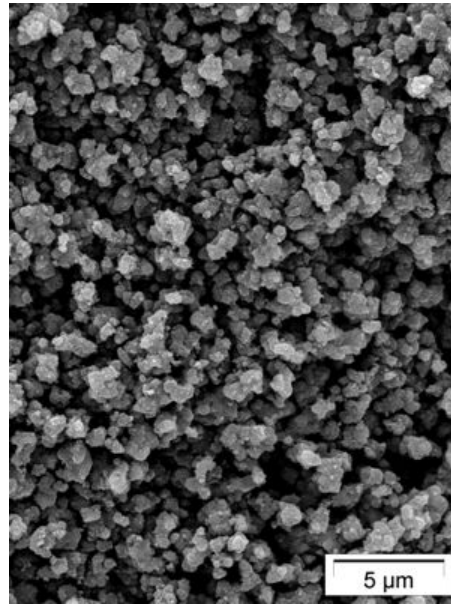


Figure 2 : Vue au microscope électronique à balayage (MEB) d'un grain de PC500. Grossissement x 5000

Les grains de PC500 sont formés par des agrégats de TiO_2 sous sa forme anatase. C'est ce même PC500 qui a été utilisé par Ahlström pour développer le média photocatalytique 1049, présenté ci-dessous.

2.2 Papier non tissé 1049

Contrairement au PC500 sous forme de poudre que l'on emploie en suspension dans l'effluent à traiter, TiO_2 est ici déposé sur un support appelé « média ». Le 1049 est un papier non tissé développé par le firme papetière Ahlström. Ce média cellulosique fibreux est ensuite enduit de TiO_2 Millennium PC500. Ce dernier est fixé sur le support papier selon un procédé propre à Ahlström : le size press. L'adhésion de TiO_2 à la surface du support papier est assurée par un liant silicique, mélangé à la suspension de TiO_2 déposée sur le papier. Le liant est constitué de fibres de silice colloïdales qui gainent les fibres du papier et permettent ainsi l'accroche des particules de TiO_2 sur le média fibreux. Le 1049 a un grammage de 100 g/m^2 , dont 20g de PC500. TiO_2 représente donc 20 % en masse de ce média photocatalytique.

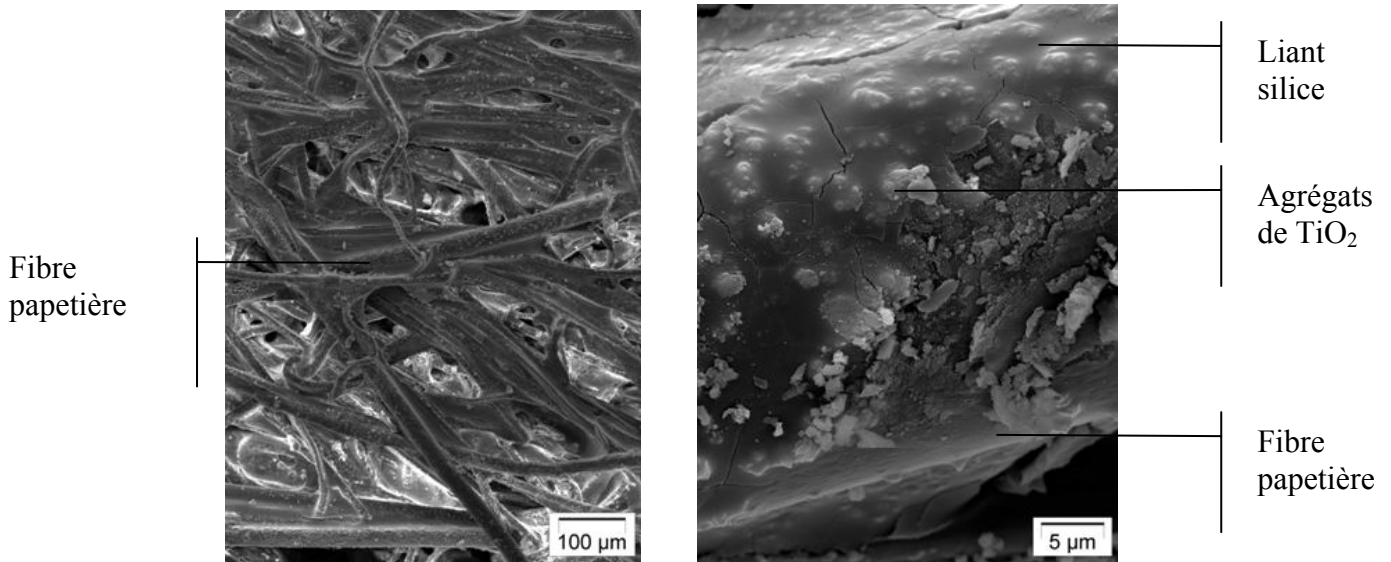


Figure 3 : vue de la surface du 1049 au MEB. Grossissement x 150 (vue de gauche), et grossissement x 3000 (vue de droite)

Les fibres de cellulose enchevêtrées (Figure 3, gauche) forment la matrice organique du média 1049. Cette matrice est ensuite couverte par un mélange liant silice/PC500 (Figure 3, droite) qui assure la tenue mécanique de TiO₂ à la surface du média 1049.

2.3 Aiguilleté de silice « Quartzel »

L'aiguilleté de silice est commercialisé par la société saint Gobain sous le nom de Saint Gobain "Quartzel" Photocatalytic Substrate (QPS). C'est un enchevêtrement de fibres de silice, sur lequel est déposé le catalyseur TiO₂. Le produit commercial a un grammage de 200 g/m² et une épaisseur de 2 mm environ. Sa surface spécifique est de 40 m²/g. L'aiguilleté de silice supporte 40 g de TiO₂ par m² de substrat, le dioxyde de titane constitue donc 20% de la masse totale du matériau. Ce produit a été développé par Saint Gobain en vue d'application au traitement d'air par photocatalyse, mais il peut être utilisé tel quel pour le traitement d'effluents aqueux. Sa résistance mécanique est bonne aux débits ou agitations testés dans les réacteurs de l'étude. La Figure 4 ci-dessous est constituée de deux clichés MEB permettant de visualiser la structure de ce matériau.

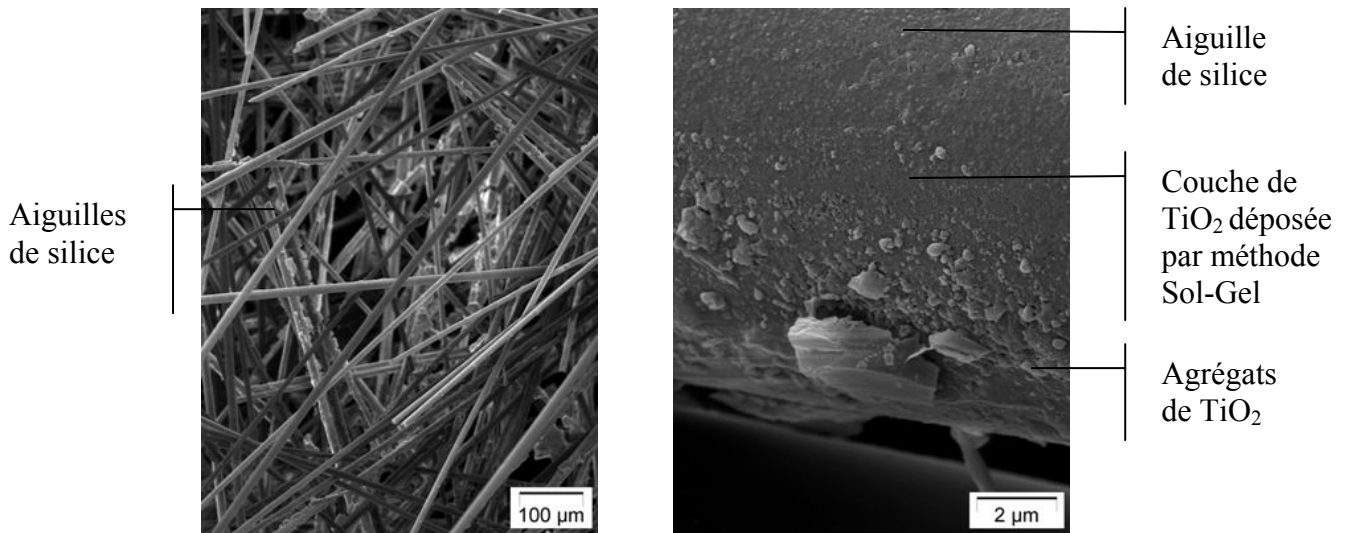


Figure 4 : Vue de l'aiguillette de silice au MEB. Grossissement x 150 (vue de gauche), et grossissement x 10000 (vue de droite)

Les fines aiguilles de silice constituant la matrice de l'aiguillette Quartzel apparaissent sur le cliché de gauche, Figure 4, réalisé à grossissement 150. La vue de droite, Figure 4, permet d'apercevoir la couche de TiO₂ uniformément déposée à la surface des aiguilles de silice. Une caractérisation fine par EDX a été réalisée pour l'aiguillette de silice (voir Annexe 2). Il semble que la couche de TiO₂ recouvrant les fibres soit très fine. TiO₂ est aussi présent sous forme de nodules et d'agrégats accrochés aux fibres de silice. Ces nodules pourraient être responsables de l'essentiel de l'activité photocatalytique de ce matériau.

2.4 Autres matériaux Saint Gobain

Saint Gobain a développé, sans les commercialiser pour l'instant, d'autres médias photocatalytiques. Ces matériaux ont aussi été testés dans nos réacteurs afin de déterminer quel type de catalyseur supporté se révèle le plus adapté au traitement d'effluents aqueux.

2.4.1 Aiguilletés non commerciaux

Ces aiguilletés ont le même substrat de fibres de silice que l'aiguillette Quartzel commercial. Seule change la quantité de TiO₂ déposée sur le support. L'aiguillette Quartzel supporte 20% de sa masse en TiO₂. D'autres aiguilletés dont la teneur en dioxyde de Titane représente 7, 10 et 15 % ont aussi été mis en oeuvre au cours de ce travail dans plusieurs réacteurs. Ils seront désignés par la suite de la façon suivante : Aiguillette 7%, aiguillette 10% et Aiguillette 15%. Ils ne sont pour l'instant pas commercialisés par Saint Gobain, le seul produit commercial de la gamme étant l'aiguillette Quartzel.

2.4.2 Tissu photocatalytique

Un nouveau type de média a été fourni par Saint Gobain sous la forme d'un tissu photocatalytique. Ce matériau est constitué de fibres tissées, enduites de TiO_2 comme l'aiguilleté de silice ou le papier 1049. Il a une masse de 450 g/m^2 et bénéficie d'une résistance mécanique supérieure à celle de l'aiguilleté ou du 1049. La masse de TiO_2 déposée par unité de surface est tenue confidentielle par Saint Gobain.

3 Réacteurs

3.1 Réacteur 1L Batch



Le réacteur 1L BATCH est un cylindre de pyrex équipé d'une lampe plongeante centrale. Il comporte une double enveloppe qui permet de thermostatier l'enceinte du réacteur par circulation d'un fluide caloporteur. Il est parfaitement agité par un barreau magnétique. L'irradiation de la solution est assurée par une lampe Philips HPK 125W à vapeur de mercure, placée dans une double enveloppe pyrex refroidie par une circulation d'eau. Ce réacteur est utilisé avec TiO_2 sous forme de poudre en suspension (slurry reactor) ou avec divers catalyseurs supportés (1049, aiguilleté de silice, tissu enduit). Les catalyseurs supportés sont cousus sur un support de verre cylindrique, posé au fond du réacteur. Ce réacteur permet un bon contrôle du milieu réactionnel et a un volume suffisant pour réaliser des prélèvements nombreux, même pour les appareils d'analyses nécessitant un volume d'échantillon important. Un schéma du réacteur et un graphe représentant l'intensité lumineuse mesurée dans le réacteur en fonction de la position sont fournis par les Figure 5 et Figure 6 respectivement. L'intensité lumineuse est mesurée en fonction du rayon et à deux hauteurs : $Z=0$ où se situe le support du catalyseur (en bleu) et $Z=5 \text{ cm}$ où se situe l'ampoule de la lampe HPK (en jaune).

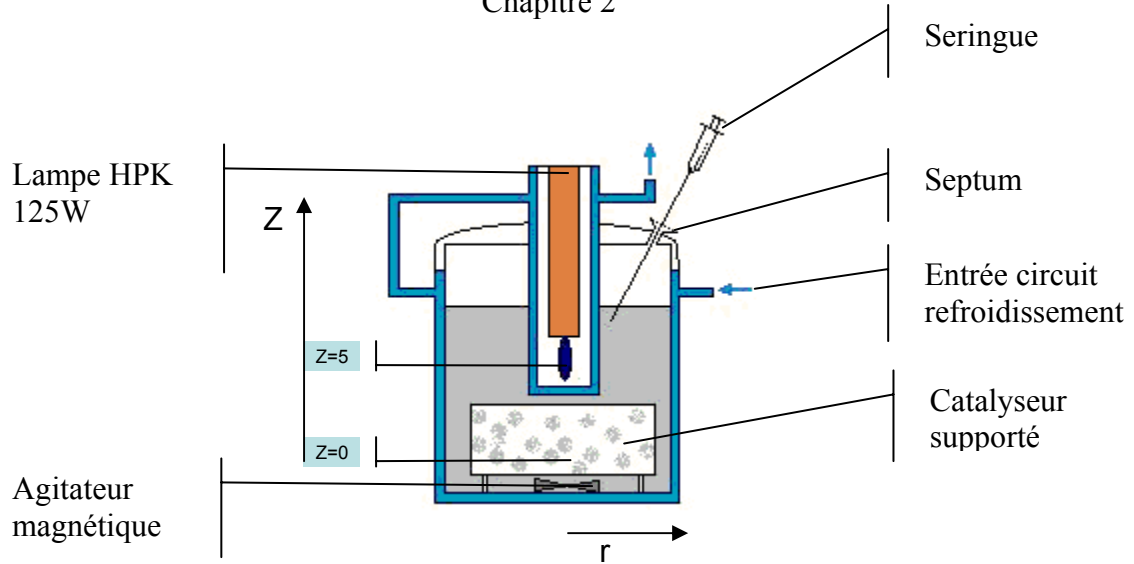


Figure 5 : Schéma de principe du réacteur Batch 1L

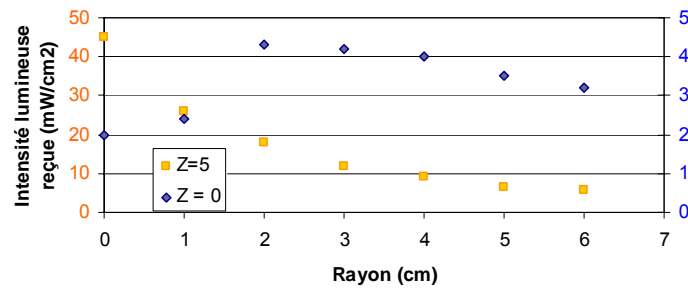


Figure 6 : Intensité lumineuse mesurée à deux hauteurs distinctes (sur le catalyseur, $Z = 0$, et en face de la lampe HPK, $Z = 5$) en fonction de la distance au centre du réacteur r , exprimée en cm.

De par sa conception (lampe plus haute que le catalyseur), ce réacteur n'utilise pas pleinement le rayonnement lumineux délivré par la lampe HPK. Si l'intensité lumineuse maximale mesurée à $\lambda=365$ nm contre la lampe est de 45 mW/cm^2 , au niveau du catalyseur supporté l'intensité lumineuse n'est que de $4,2 \text{ mW/cm}^2$ environ.

3.2 Réacteur CPC



Le réacteur CPC a été développé dans le cadre du programme AQUACAT et fut également utilisé pour le programme SOLWATER. Ce sont deux programmes de recherche européens visant à étudier et à développer des solutions techniques pour la potabilisation d'eau par photocatalyse. Le but de ces programmes était de développer un système fonctionnant uniquement à l'énergie solaire, entièrement autonome, pour désinfecter l'eau contenant des bactéries et éliminer les polluants organiques contenus à l'état de traces dans l'eau. Ces recherches ont été entreprises dans le cadre d'un accès à l'eau potable des zones rurales semi-arides du bassin méditerranéen ou d'Amérique du Sud.

Le réacteur est composé d'un châssis en aluminium supportant un réservoir d'une capacité de 40L, une pompe pouvant assurer un débit de recirculation allant de 2 à 18 L/minute, un collecteur solaire et les tubes en pyrex dans lesquels circule l'effluent à traiter. Le collecteur d'un CPC consiste en deux miroirs semi-circulaires mis côte à côte, prolongés sur leur bord externe par une extension parabolique dont la ligne focale se situe à la connexion des deux demi-cercles, là où se trouve le tube de verre où a lieu la réaction photocatalytique. Grâce à cette géométrie particulière, la lumière venant de toutes les directions et frappant le collecteur est redirigée vers le tube. La lumière n'est quasiment pas concentrée¹³⁶ mais toute la lumière diffuse, ou directe, peut être utilisée pour activer le catalyseur. TiO_2 peut être employé en suspension dans l'effluent à traiter ou supporté sur un barreau placé à l'intérieur du tube de pyrex.

Pour notre étude, le réacteur conçu à l'origine pour fonctionner avec le rayonnement solaire a été équipé d'un couvercle inox sur lequel sont fixées 12 lampes UVA Philips 24W. Les lampes sont situées à 5 cm au dessus du réacteur lors de leur fonctionnement. Nous avons constaté une répartition de l'intensité lumineuse assez hétérogène à l'intérieur du réacteur, nous n'incluons donc pas de schéma indiquant précisément la cartographie lumineuse du CPC. Cependant en multipliant les points de mesure nous avons pu fournir une valeur moyenne de l'intensité lumineuse reçue par le catalyseur. Elle est d'environ 2 mW/cm^2 .

Les expériences de dégradation ont été réalisées avec des solutions de 25L d'effluent à traiter. La Figure 7 ci-dessous donne un schéma de principe du réacteur CPC.

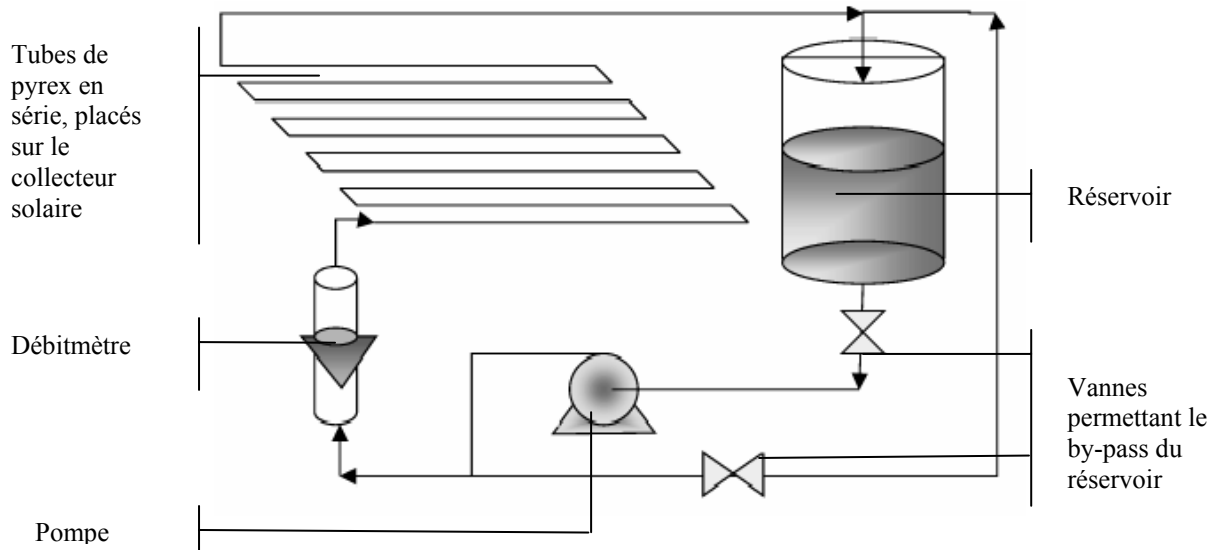


Figure 7 : Schéma de principe du réacteur CPC. Le couvercle supportant les lampes, situé au dessus du collecteur n'a pas été représenté sur le schéma par souci de clarté.

3.3 Réacteur en escaliers à lit fixe et à film ruisselant ou Thin Film Fixed Bed Reactor (TFFBR)



Le réacteur en escaliers, ou Thin Film Fixed Bed Reactor (TFFBR) est l'un des premiers réacteurs solaires non concentrateur à avoir été développé. Il peut utiliser les photons UV solaires provenant de la lumière directe ou diffuse. Bird et al. ont démontré en 1983 que la part de lumière solaire directe atteignant la surface de la terre est approximativement égale à la part de lumière diffuse. Les systèmes à concentrateurs de lumière n'utilisent donc que la moitié de l'énergie solaire disponible dans la surface qu'ils occupent.

Le TFFBR est constitué d'une plaque inclinée en escalier à la surface de laquelle ruisselle un mince filet d'eau à traiter. Le support photocatalytique est déposé sur les marches et éclairé par le rayonnement solaire. Ce type de réacteur est en général plus efficace que les systèmes

Chapitre 2

concentrateurs car ils utilisent la totalité du rayonnement lumineux pour activer le catalyseur. Pour notre étude, ce réacteur prévu à l'origine pour utiliser le rayonnement solaire a été équipé d'un couvercle inox sur lequel sont fixées trois lampes UV Philips d'une puissance électrique de 24W chacune. L'éclairage, assuré par les lampes disposées en triangle, est très hétérogène en fonction de la position dans le réacteur. L'intensité lumineuse en fonction de la position a été représentée sur la Figure 9. Les numéros de marche sont indiqués sur la Figure 8 schématisant le réacteur escalier ci dessus.

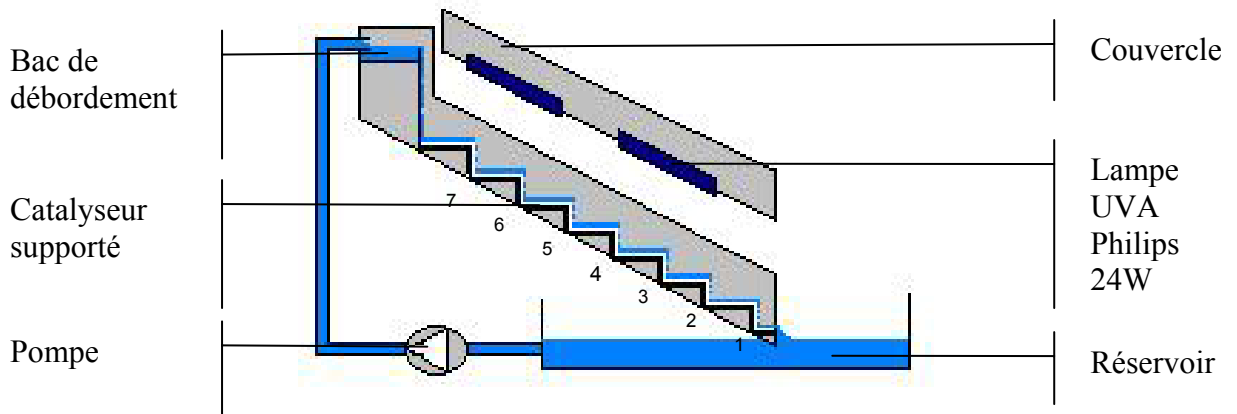


Figure 8 : schéma de principe du réacteur escalier

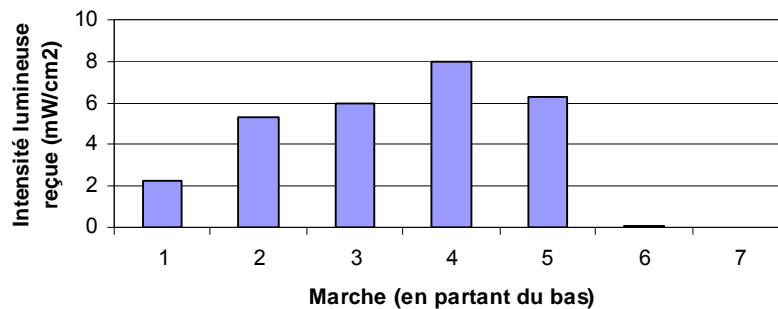


Figure 9: intensité lumineuse mesurée dans le réacteur en fonction de la position.

L'intensité lumineuse reçue est très hétérogène en fonction de la position du point de mesure dans le réacteur. Elle a été mesurée à 365 nm avec le radiomètre VLX en 42 points du

réacteur (trois points par marche horizontale et trois points par portion verticale). La valeur moyenne de l'intensité lumineuse ainsi calculée est de $2,1 \text{ mW/cm}^2$.

3.4 Réacteur RPM (Radial Photocatalytic Module)



Ce réacteur a été conçu par le LACE et financé dans le cadre d'un fond d'incitation au transfert technologique (FITT). Il est constitué d'un bâti en inox sur lequel sont installés un réservoir d'une quarantaine de litres, une pompe assurant un débit de recirculation allant de 0 à 2 L/minute, et un module photocatalytique à irradiation radiale. Le module photocatalytique est constitué d'un tube inox de diamètre intérieur 8,5 cm et d'une longueur de 57 cm. A l'intérieur du corps inox se trouve un tube en quartz dans lequel est située la lampe assurant l'irradiation du réacteur. L'effluent à traiter circule à l'intérieur du tube inox, le catalyseur TiO_2 supporté recouvre sa face interne. Un schéma de principe du réacteur RPM est proposé ci-dessous Figure 10.

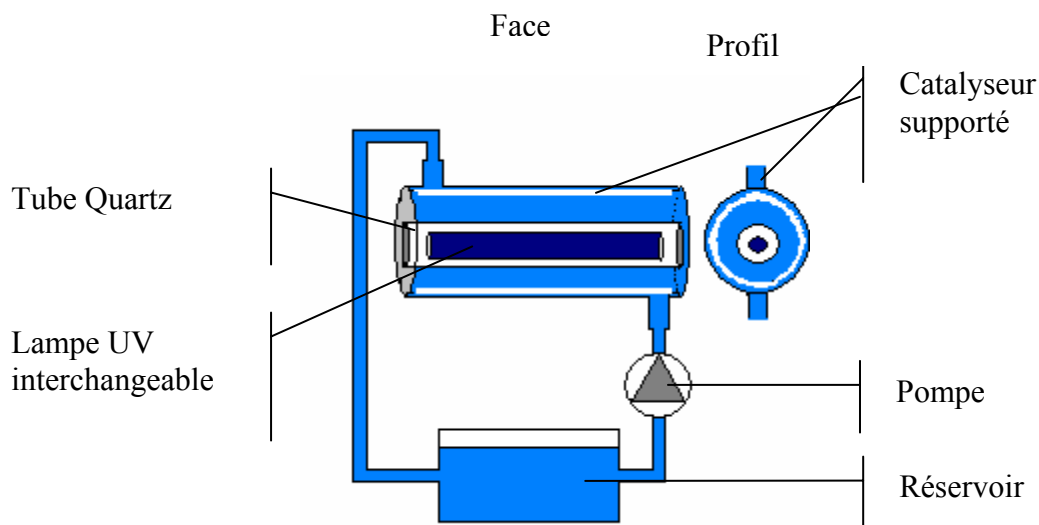


Figure 10 : Schéma de principe du réacteur RPM

Plusieurs types de lampes UV peuvent être testés dans ce module photocatalytique ; nous disposons au laboratoire de trois tubes fluorescents Philips à vapeur de mercure basse pression, couvrant les trois gammes de longueur d'onde UV : UVA, UVB et UVC. Leurs caractéristiques sont données dans le Tableau 2 suivant.

Chapitre 2

Type de Lampe	Puissance électrique (W)	Référence constructeur
UVA	40	Actinic BL TLK 40W
UVB	20	TL 20W/12RS UV-B Medical
UVC	25	TUV 25W C25 T8 UV-C Long Life

Tableau 2 : Les différentes lampes utilisées dans le réacteur RPM

Les intensités lumineuses ont été mesurées directement à la surface des lampes (puissance émise) et au niveau de la surface du catalyseur (puissance reçue). Contrairement aux autres réacteurs ne disposant que d'un seul type de source d'irradiation dans les UVA, les intensités lumineuses ont ici été mesurées à plusieurs longueurs d'onde grâce aux trois sondes du radiomètre disponible au laboratoire. Le maximum d'intensité émise se situe à 365 nm pour les lampes UVA, à 312 nm pour les lampes UVB et à 254 nm pour les lampes UVC.

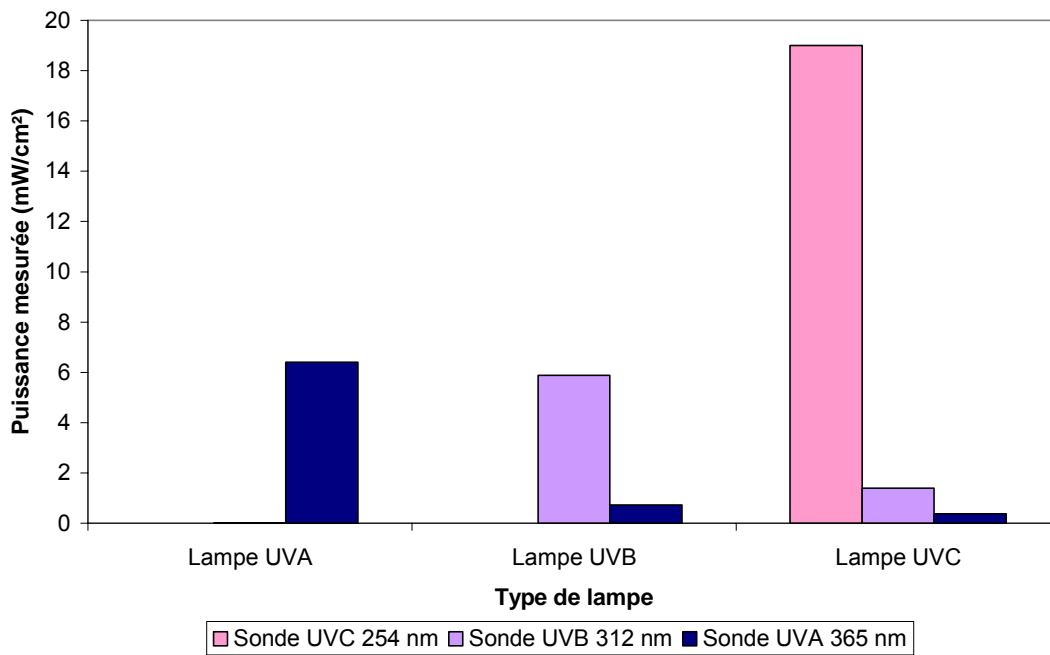


Figure 11 : Puissances lumineuses émises par les 3 lampes du réacteur RPM, mesurées à 3 longueurs d'onde différentes. La sonde du radiomètre est placée à 0 cm de la lampe (sur la lampe).

Chapitre 2

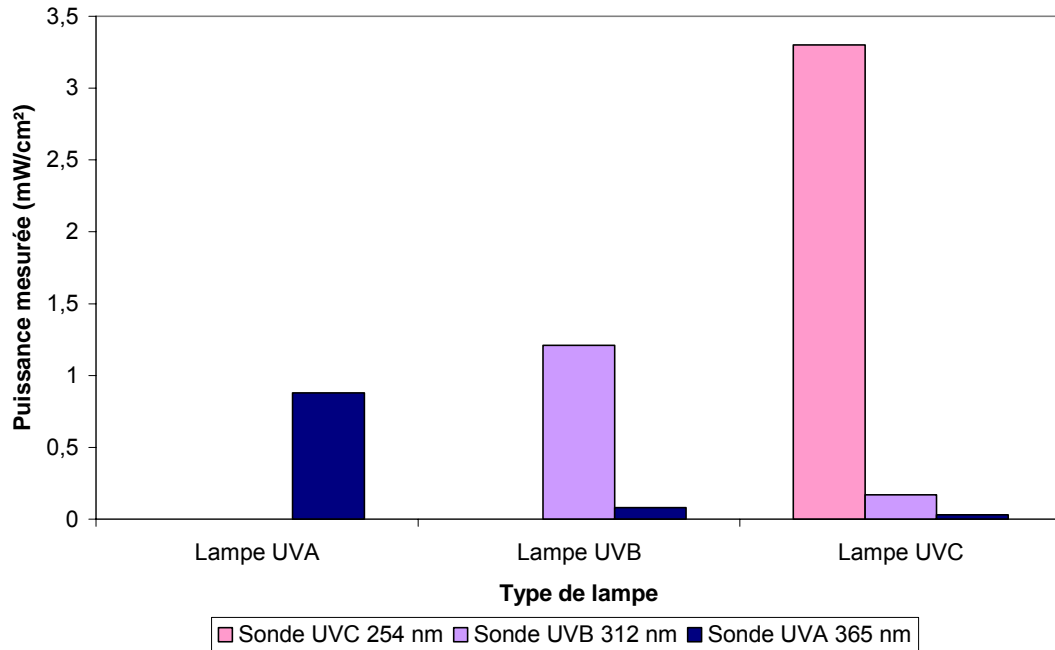


Figure 12: Puissances lumineuses reçues par le média photocatalytique mesurées pour les 3 lampes du réacteur RPM à 3 longueurs d'onde différentes. La sonde du radiomètre est placée à 3,5 cm de la lampe.

Par souci de clarté, un récapitulatif des caractéristiques techniques des différents réacteurs étudiés dans ce travail est présenté dans le tableau suivant.

Réacteur	Volume total (L)	Volume Irradié (L)	$\frac{\text{Volume Irradié}}{\text{Volume total}}$	Catalyseur	Géométrie	Eclairage	Intensité lumineuse émise par les lampes (mW/cm ²)	Intensité lumineuse mesurée sur le catalyseur (mW/cm ²)
Batch	1	1	1	TiO ₂ Suspension ou supporté	Irradiation radiale	Philips HPK 125W	45	4
TFFBR	5	0,75	0,15	Supporté	Irradiation externe	3*UVA Philips 24W	12,3 (pour une lampe)	2,1
RPM	15	2,4	0,16	Supporté	Irradiation radiale	Philips UVA 40W	6,4	0,9
						Philips UVB 20W	13,9	1,3
						Philips UVC 25W	19	3,4
CPC	25	6,3	0,252	Supporté sur papier non tissé 1049	Irradiation externe	12*UVA Philips 24W	12,3 (pour une lampe)	1 < I < 2

Tableau 3 : Caractéristiques techniques des différents réacteurs.

4 Appareillage analytique

4.1 HPLC

Le phénol et ses sous-produits de dégradation ont été analysés par chromatographie liquide à haute performance (HPLC), modèle Varian Prostar Series, équipé d'une colonne RP18 Agilent LiChroCART 125-4 Superspher 100. L'éluant utilisé est un mélange isocratique de méthanol et d'eau ultrapure acidifiée à pH=3 par de l'acide phosphorique, respectivement dans les proportions suivantes : 20 % et 80%. Le phénol seul a aussi été analysé par cette même colonne RP18 avec un éluant méthanol et eau ultra pure à 50% chacun.

Les concentrations des produits séparés par la colonne RP18 sont déterminées par un détecteur UV-Visible. La longueur d'onde d'analyse est variable et paramétrable par l'utilisateur de l'appareil. La longueur d'onde choisie pour détecter le phénol et ses sous-produits est 222 nm. Elle a été fixée après avoir réalisé un spectre UV-visible du phénol, de l'hydroquinone, de la benzoquinone et du catéchol. Ces composés présentent tous une absorbance suffisante à 222nm. Le spectre UV-visible de ces différents composés est donné ci-dessous Figure 13.

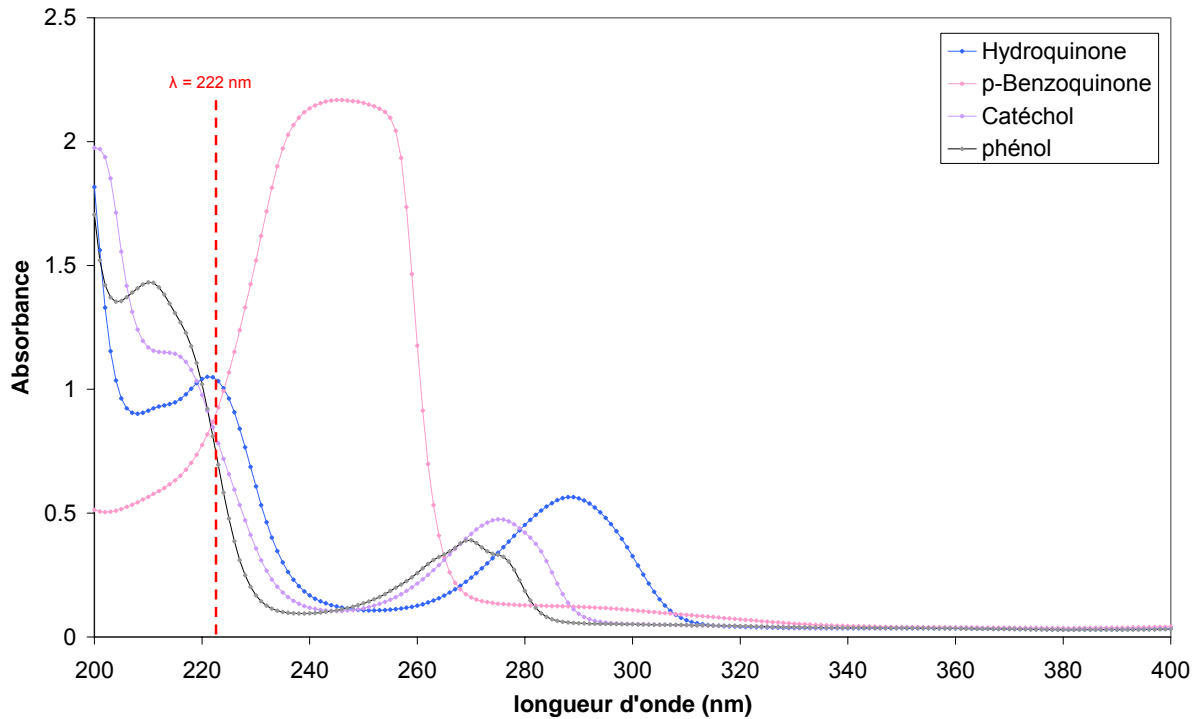


Figure 13: Spectre d'absorption du phénol et de ses premiers intermédiaires de dégradation photocatalytiques : l'hydroquinone, la benzoquinone et le catéchol

Le phénol seul a aussi été détecté à 280 nm. Il présente une d'absorbance UV suffisante à cette longueur d'onde pour être analysé de manière fiable et reproductible.

4.2 Analyseur de carbone organique total (COT)

Le carbone organique total a été analysé par un appareil TOC Analyzer Model 700 de la firme OI Analytical. Cet appareil utilise un réactif acide et un réactif oxydant. L'acide est une solution aqueuse d'acide phosphorique (10 mL d'acide pur pour 200 mL de solution). L'oxydant est une solution saturée (20 g dans 200 mL d'eau ultrapure) en persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, fourni par Aldrich). Le principe de la mesure est le suivant. Le carbone dissout dans une solution aqueuse peut être inorganique ou organique. L'échantillon à analyser est d'abord pompé par l'appareil et acidifié, ce qui provoque le dégazage du carbone inorganique (CO_3^{2-} , HCO_3^- et CO_2 aqueux). L'échantillon est ensuite oxydé à chaud (100°C) par le persulfate de sodium, ce qui provoque le dégazage complet de la part organique du carbone en solution. Le CO_2 émis dans la cellule analytique est entraîné par un flux d'azote jusqu'au détecteur infrarouge qui mesure sa concentration. La concentration en carbone organique de l'échantillon est déduite de la teneur en CO_2 du flux d'azote analysé par le détecteur.

4.3 Spectromètre UV-Visible

Le spectromètre UV-visible Lambda 45, commercialisé par Perkin Elmer, a été utilisé pour mesurer l'absorbance UV de plusieurs composés organiques (phénol, catechol, hydroquinone, benzoquinone, acides humiques) et pour mesurer la concentration en solution des acides humiques lors de certaines expériences. Il a été utilisé en mesure d'absorbance, et non de transmission.

4.4 Radiomètre

Les flux lumineux émis par les lampes équipant les différents réacteurs ont été mesurés par un radiomètre VLX-3W équipé de différentes sondes permettant de mesurer l'intensité lumineuse à différentes longueurs d'onde. Trois sondes sont disponibles au laboratoire, elles mesurent les longueurs d'onde correspondant au maximum d'intensité des différents types de lampes :

- 254 nm pour les lampes UV-C
- 312 nm pour les lampes UV-B
- 365 nm pour les lampes UV-A

La largeur spectrale de la bande de détection de chaque sonde est d'environ 2 nm. Les puissances des lampes HPK 125W (réacteur 1L Batch) et Philips 24W (réacteurs CPC et TFFBR) ont été mesurées avec la sonde à 365 nm.

5 Protocole expérimental

5.1 Cinétique d'adsorption d'un composé sur un catalyseur

Toutes les études d'adsorption de phénol et d'acides humiques ont été menées dans le réacteur BATCH de 1 L. Il est parfaitement agité par un barreau magnétique et sa température est contrôlée par un calorstat faisant circuler un fluide caloporteur dans la double enveloppe du réacteur. La température peut varier de -20 à 80 °C.

Chapitre 2

La plage de variation de température choisie pour cette étude a été de 5°C à 35°C, pour simuler fidèlement les températures qu'il est possible de rencontrer naturellement dans une rivière ou dans un bassin de collecte d'effluents. De plus le réacteur est maintenu à l'obscurité pendant toute la durée de l'expérience, pour que TiO₂ n'ait pas d'activité photocatalytique parasite.

Le réacteur est tout d'abord rempli d'eau ultra-pure. Le volume d'eau est égal à un litre, 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 phénol de concentration 20mg/L, on devra ajouter 20mL de solution mère concentrée à 1g/L à un volume de 980 mL d'eau ultrapure thermostatée à la température souhaitée.

Le catalyseur est placé dans le réacteur, directement sous forme de poudre de dioxyde de titane ou cousu sur un support de verre dans le cas des catalyseurs TiO₂ supporté sur aiguilleté de silice (média photocatalytique «Quartzel», produit par Saint Gobain) ou sur papier non-tissé 1049 Ahlström. Les catalyseurs supportés utilisés sont des échantillons rectangulaires ayant une masse de 2 g. Un fragment de 2 g d'aiguilleté Quartzel ou de 1049 supporte 0,4 g de TiO₂, un échantillon de 2 g d'aiguilleté 10% supporte 0,2 g de TiO₂.

Une fois la température de consigne atteinte, le volume désiré de solution mère de phénol et/ou d'acides humiques est prélevé et injecté dans le réacteur. A l'instant $t = 0$, débute la cinétique d'adsorption. Un prélèvement est aussitôt effectué. Ensuite, des échantillons sont prélevés à la seringue à 2, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150, et 180 minutes. Les échantillons contenant de la poudre de TiO₂ sont filtrés sur filtres Millipore Milieux PVDF 0,45µm. Les concentrations en phénol sont analysées par HPLC Varian Prostar équipée d'une colonne C18 et d'un détecteur UV à longueur d'onde variable, réglé à 280 nm. L'éluant est constitué d'un mélange 50/50 d'eau et de méthanol. Les concentrations en acides humiques sont déterminées par spectrométrie UV-Visible, sur un appareil Lambda 45 Perkin Elmer.

5.2 Dégradation photocatalytique

Le mode opératoire d'une expérience de dégradation photocatalytique est décrit ci-dessous.

Une solution aqueuse de phénol, d'acides humiques ou d'autres composés est préparée à partir d'une solution mère concentrée, en général 1g/L (1000 ppm). Les solutions mères, si elles ne sont pas utilisées au bout d'une semaine, sont jetées et re préparées

En fonction du volume du réacteur et de la concentration souhaitée, un volume donné de solution mère est prélevé (de 10 mL à 2,5L) et dilué dans une fiole jaugée ou directement dans le réservoir du réacteur selon les cas de figure. L'eau utilisée pour diluer la solution mère, et ainsi réaliser la solution aqueuse à traiter par oxydation photocatalytique, est soit l'eau ultrapure produite par le système millipore, soit l'eau de source commerciale «Montcalm ».

Le catalyseur est introduit dans le réacteur sous forme de poudre en suspension (PC500) ou supporté (Aiguilleté de silice, papier enduit 1049), fixé sur un support (1L Batch, CPC) ou directement sur la paroi du réacteur (TFFBR, RPM) selon les cas. Les dimensions des échantillons et la masse de TiO₂ correspondante introduite dans les différents réacteurs pour les expériences de dégradation photocatalytique sont fournis en annexe 1.

La pompe ou l'agitation du réacteur est mise en route.

La première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption des composés en solution à la surface du catalyseur. Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration du composé en solution, variable en fonction du couple adsorbant/adsorbat, c'est-à-dire du couple catalyseur/composé en solution. Il y a transfert de matière de la solution vers la surface du catalyseur. 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 atteint.

L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint dans l'enceinte du réacteur. En pratique, au bout d'un temps égal à 30 minutes, la concentration est quasiment stabilisée à l'intérieur du réacteur, quelque soit le couple adsorbant/adsorbat. Pour s'assurer que l'état d'équilibre est effectivement atteint, la solution est laissée au contact du catalyseur à l'obscurité pendant 60 minutes.

Après 60 minutes d'adsorption, un ou plusieurs échantillons de solution sont prélevés en fonction des analyses prévues. C'est l'instant $t=0$ de la cinétique de dégradation photocatalytique. Les lampes sont allumées et le chronomètre déclenché. Ensuite, la variation de la concentration en solution du composé organique à dégrader est suivie en effectuant des prélèvements réguliers. La durée totale de la dégradation photocatalytique est fonction de la molécule à dégrader et du réacteur utilisé. Elle est en général de 180 minutes (3 heures) ou de 480 minutes (8h), parfois plus si l'on cherche à atteindre la minéralisation totale ou que l'on traite des solutions concentrées.

Les échantillons, une fois prélevés, sont protégés de la lumière par un emballage opaque (aluminium). Dans le cas d'expérience avec TiO_2 en poudre, les échantillons sont filtrés sur filtres Millipore Millex PVDF 0,45 μm . L'analyse est effectuée dans les heures suivant le prélèvement.

5.3 Adsorption ou dégradation de phénol en présence d'acides humiques

Le phénol, les acides humiques et TiO_2 sont mis en solution dans le réacteur 1L. L'expérience de dégradation ou d'adsorption commence comme décrit dans les deux paragraphes précédents. Lorsqu'un échantillon est prélevé, il est filtré sur filtre millipore à 45 nm pour éliminer les particules de TiO_2 en suspension dans l'échantillon.

Une partie des acides humique est retenue par la filtration. Après plusieurs répétitions, il a été montré que 15% de la concentration en acides humiques était retenue à la surface du filtre.

Les échantillons sont ensuite analysés par spectrométrie UV-Visible. La concentration en acides humiques est déterminée à 350 nm. La concentration en phénol est déterminée à

Chapitre 2

270 nm. Le phénol complexé par les acides humiques ne présente pas de pic à 270 nm. On peut donc suivre la diminution de concentration de phénol et évaluer la part de phénol complexée par les acides humiques.

Chapitre **3**

Adsorption de composés organiques sur médias photocatalytiques

Chapitre 3

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale indispensable à la photocatalyse, procédé hétérogène nécessitant un contact entre la molécule à dégrader et le catalyseur. Les interactions entre le photocatalyseur solide et les molécules organiques en phase aqueuse jouent donc un rôle très important dans les mécanismes de dégradation photocatalytique^{33,167,168}. L'adsorption d'un polluant organique modèle, le phénol, et d'un interférent modèle, l'acide humique, a donc été étudiée sur TiO₂ en poudre et supporté. Pour plus d'informations sur les mécanismes d'adsorption, se référer au paragraphe 3.2 du chapitre premier.

Parmi l'ensemble des polluants organiques de l'eau, le choix du phénol nous a semblé judicieux. Sa structure est simple, mais il comporte un cycle aromatique et une fonction alcool -OH, tous deux souvent présents dans les polluants aquatiques. La présence d'intermédiaires porteurs de fonctions oxygénées a aussi été signalée lors de la dégradation photocatalytique de la plupart des composées aromatiques. Le phénol sera donc un bon moyen d'appréhender les mécanismes et cinétiques d'adsorption puis de dégradation photocatalytique de polluants organiques, et de quantifier leur efficacité. De plus le phénol est un composé très utilisé dans l'industrie chimique. Sa production annuelle s'élève à 3,5 millions de tonnes par an¹⁶⁹. Les applications sont principalement les résines phénoliques (panneaux isolants de fibres de verre ou de particules de bois), la production de bisphénol pour la synthèse de polycarbonates, de résines époxydes ou de polymères et la fabrication de nylon. Le phénol est très irritant pour les yeux, la peau ou les voies respiratoires. S'il se répand dans les eaux, une dose de 1 mg/L suffit à tuer la plupart des espèces aquatiques. La teneur en phénol dans les eaux potables doit être inférieure à 0,1 µg/L.

Les acides humiques quant à eux ont une structure très voisine de la matière organique des eaux naturelles (composée en grande partie d'acides humiques et d'acides fulviques, ces derniers ayant une structure similaire mais une masse moléculaire plus faible) ou d'effluents contenant des composés organiques complexes (lixiviats de décharge, effluents hospitaliers, effluents agroalimentaires). L'adsorption du phénol a donc été étudiée seule ou en présence d'acides humiques sur différents photocatalyseurs, pour comprendre l'impact de la présence de matière organique naturelle sur les mécanismes d'adsorption du composé modèle de notre travail.

1. Adsorption du phénol

L'adsorption du phénol a été étudiée sur les différents catalyseurs utilisés pour ce travail. L'influence de la température sur la quantité de phénol adsorbée à l'équilibre a d'abord été étudiée et déterminée. Ensuite, la quantité de phénol adsorbée à l'équilibre a été mesurée pour différentes concentrations initiales en phénol, dans le but de tracer les isothermes d'adsorption à 20°C sur les différents matériaux catalytiques. Ceci permettra de déterminer la quantité adsorbée à l'équilibre sur PC500 supporté ou non, de comparer entre eux les différents supports (papier, aiguilleté de silice) et de déterminer l'influence de la masse de TiO_2 présente à la surface d'un même support sur les quantités de phénol adsorbé à l'équilibre.

1.1. Influence de la température

Une étude de l'influence de la température sur les cinétiques d'adsorption et la quantité adsorbée à l'équilibre a été réalisée pour chaque catalyseur : PC500, 1049 et aiguilleté de silice Quartzel (20%) et aiguilleté de silice 10%.

1.1.1 Adsorption sur PC500.

Les cinétiques d'adsorption sur PC500 réalisées à 5, 20 et 35 °C sont représentées sur la Figure 1. La concentration de PC500 en suspension dans le réacteur est de 1g/L. La quantité Q_e est matérialisée sur la figure pour l'expérience menée à 35°C.

Chapitre 3

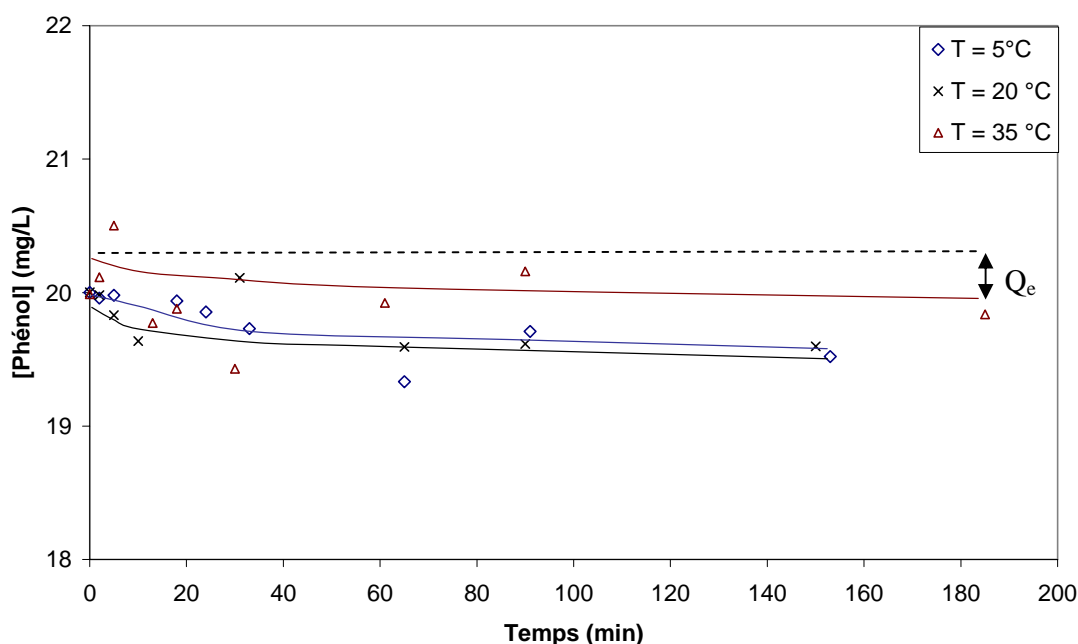


Figure 1 : cinétiques d'adsorption du phénol sur PC500 à différentes températures

A partir des courbes représentées Figure 1, on peut calculer les quantités adsorbées à l'équilibre (Q_e) aux différentes températures. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont données en fonction de la température dans le Tableau 1. Les valeurs de Q_e sont données à 20% près. L'évaluation de l'incertitude sur la valeur de Q_e est donnée en Annexe 5.

T (°C)	5	20	35
Q_e (mg/g)	0,5	0,45	0,25
+/- 20%			

Tableau 1 : Quantités de phénol adsorbées par le PC500 à l'équilibre à différentes températures.

Dans la gamme de température considérée, l'équilibre cinétique d'adsorption du phénol à concentration initiale de 20 mg/L sur PC500 1g/L est atteint au bout de 30 minutes environ pour chacun des catalyseurs. La quantité de phénol adsorbée à l'équilibre diminue avec la température. Entre 1 et 2,5 % de la quantité de phénol initiale a été adsorbée sur TiO_2 . Cette adsorption relativement faible du phénol par rapport à d'autres composés organiques a été mise en évidence par Robert et al.³³ dans des gammes de concentration plus importantes toutefois (de 0 à 50 mmol/L, soit de 0 à 0,5 g/L environ)

1.1.2 Adsorption sur 1049

Les cinétiques d'adsorption sur 1049 réalisées à 5, 20 et 35 °C sont représentées sur la Figure 2. La masse de TiO₂ supportée sur les échantillons utilisés est de 0,4 g (2 g de matériau).

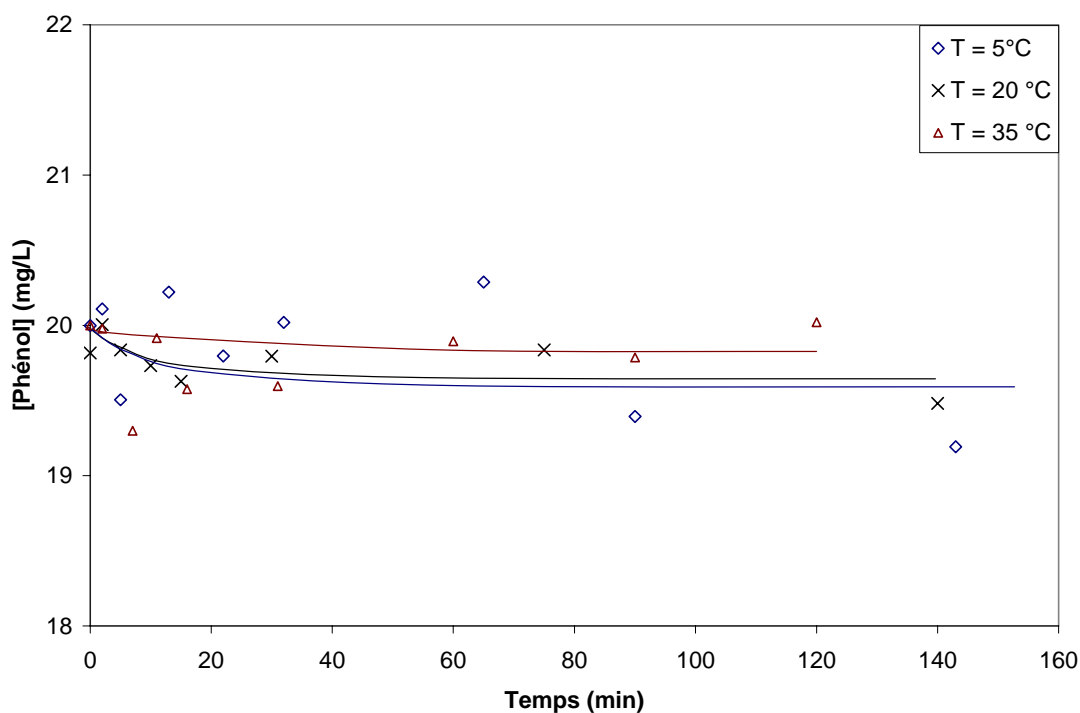


Figure 2 : Cinétiques d'adsorption du phénol sur 1049 à différentes températures.

La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e varie avec la température. Les valeurs de Q_e sont récapitulées dans le Tableau 2. La quantité adsorbée sur TiO₂ est extrapolée de la valeur adsorbée sur 1049, en considérant que le matériau contient 20% de TiO₂. Il sera considéré que le phénol ne s'adsorbe que sur TiO₂. Il a été montré qu'il n'y avait pas adsorption du phénol sur la silice.

T (°C)	5	20	35
Q_e (mg/g) +/- 20%	0,32	0,24	0,06
Q_e (mg/g de TiO ₂)	1,6	1,2	0,3

Tableau 2 : Quantités de phénol adsorbées à l'équilibre par le 1049 à différentes températures

Chapitre 3

Comme précédemment observé sur PC500, la quantité de phénol adsorbée sur média 1049 varie inversement à la température pour la plage de variation étudiée. Il semble que l'adsorption de phénol soit plus importante sur le catalyseur PC500 supporté que sur la poudre, notamment aux basses températures.

1.1.3 Adsorption sur aiguilleté de silice Quartzel

Les cinétiques d'adsorption sur aiguilleté de silice Quartzel réalisées à 5, 20 et 35 °C sont représentées sur la Figure 3. La masse de TiO₂ supportée sur les échantillons utilisés (2g de matériau) est de 0,4g. On rappellera à titre indicatif que le TiO₂ supporté sur les aiguilletés n'est pas du PC500.

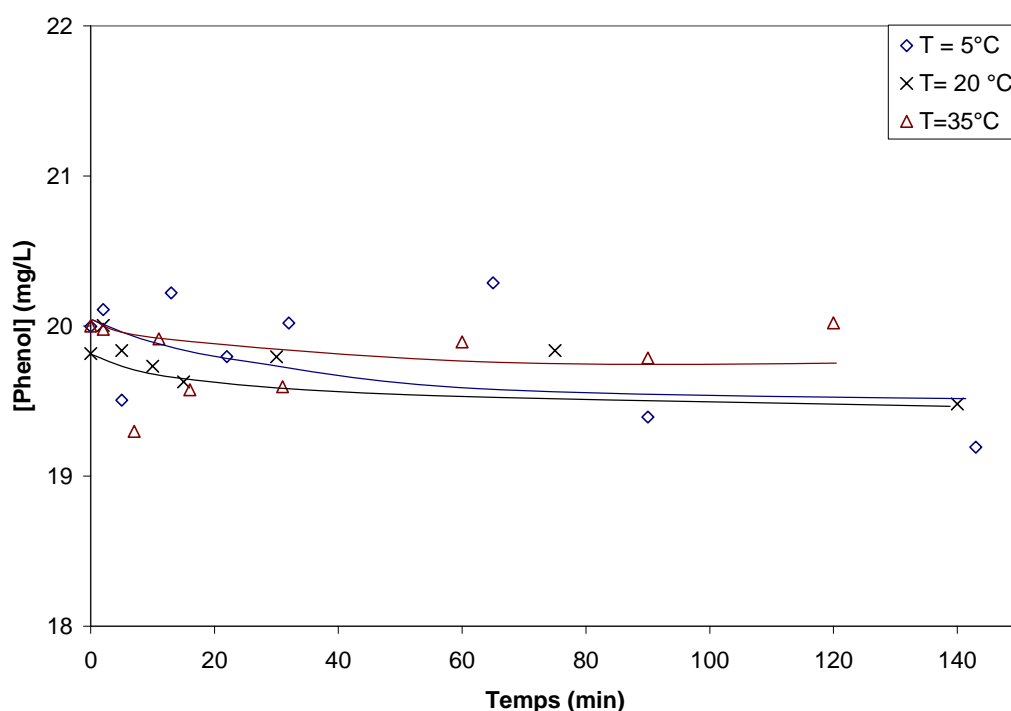


Figure 3 : Cinétiques d'adsorption du phénol sur aiguilleté Quartzel à différentes températures

La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e varie en fonction la température. Les valeurs de Q_e sont récapitulées dans le Tableau 3. Elles sont exprimées en mg/g d'aiguilleté, et en mg/g de

Chapitre 3

TiO₂. Rappelons pour mémoire que 20% de la masse de l'aiguilleté Quartzel est constituée de TiO₂.

T (°C)	5	20	35
Q _e (mg/g) +/- 20%	0,30	0,13	0,11
Q _e (mg/g de TiO ₂)	1,5	0,63	0,57

Tableau 3 : Quantités de phénol adsorbées à l'équilibre par l'aiguilleté de silice à différentes températures

La température, dans la gamme étudiée, a une légère influence sur la quantité de phénol adsorbée à l'équilibre, notamment à 5°C. Il faut cependant signaler qu'à ces trois températures, la quantité de phénol adsorbé à l'équilibre sur TiO₂ supporté sur aiguilleté de silice est du même ordre de grandeur que sur 1049. On admettra aussi que de 20 à 35°C, l'adsorption du phénol sur l'aiguilleté est indépendante de la température.

1.1.4 Adsorption sur aiguilleté 10%

Les cinétiques d'adsorption sur aiguilleté de silice Quartzel réalisées à 5, 20 et 35 °C sont représentées sur la Figure 4. La masse de TiO₂ supportée sur les échantillons utilisés (2g de matériau) est de 0,2g

Chapitre 3

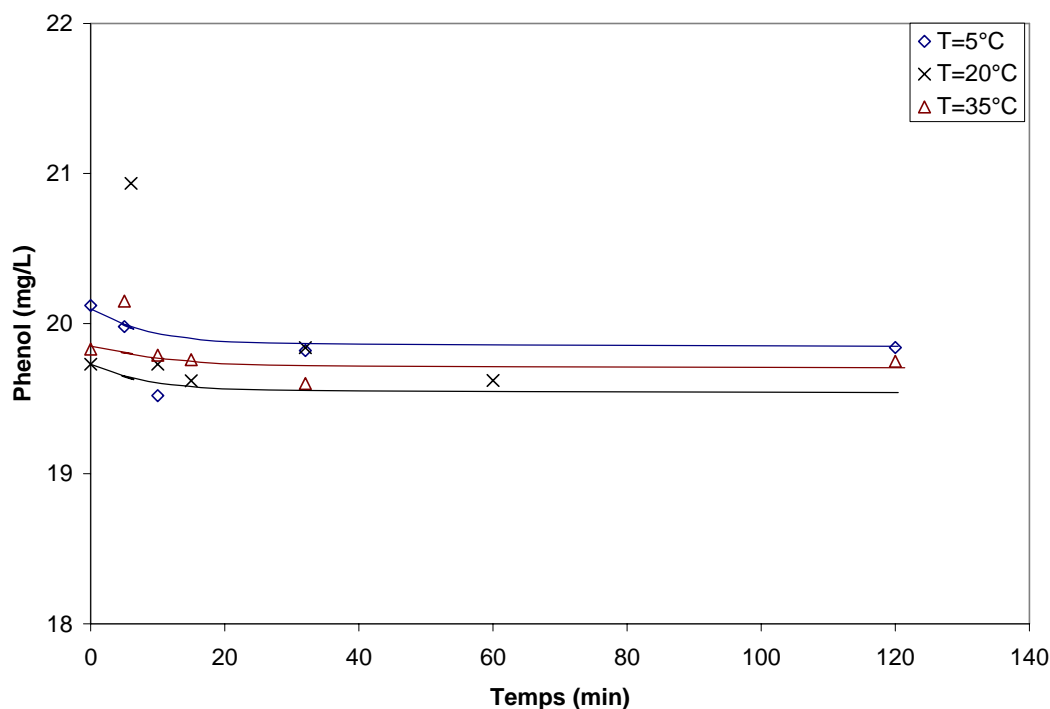


Figure 4 : cinétiques d'adsorption du phénol sur Aiguilleté 10% à différentes températures

La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e varie en fonction la température. Les valeurs de Q_e sont récapitulées dans le Tableau 4. Elles sont exprimées en mg/g d'aiguilleté, et en mg/g de TiO_2 . Rappelons que 10% de la masse de l'aiguilleté 10% est constituée de TiO_2 .

T (°C)	5	20	35
Q_e (mg/g) \pm 20%	0,14	0,06	0,04
Q_e (mg/g de TiO_2)	1,4	0,56	0,4

Tableau 4: Quantités de phénol adsorbées à l'équilibre par l'aiguilleté de silice à différentes températures

La température, dans la gamme étudiée, a une influence sur la quantité de phénol adsorbée à l'équilibre. A 5°C, la quantité adsorbée à l'équilibre représente plus du double de celle adsorbée à 20 et 35°C. C'est un effet qui a déjà été observé sur l'aiguilleté Quartzel. D'une manière générale l'abaissement de la température favorise l'adsorption. Par contre, dans la gamme 20-

35°C, l'influence de la température est peu marquée. On peut aussi remarquer que la quantité de phénol adsorbée sur le support est indépendante de la quantité de TiO₂ fixée sur le support et pratiquement égale entre Aiguilleté Quartzel et aiguilleté 10%.

1.1.5 Discussion

La température, dans la plage de variation de 5 à 35°C, a une influence sur l'adsorption de phénol sur TiO₂ supporté. L'évolution des Q_e mesurées en fonction de la température pour les quatre photocatalyseurs est donnée Figure 5.

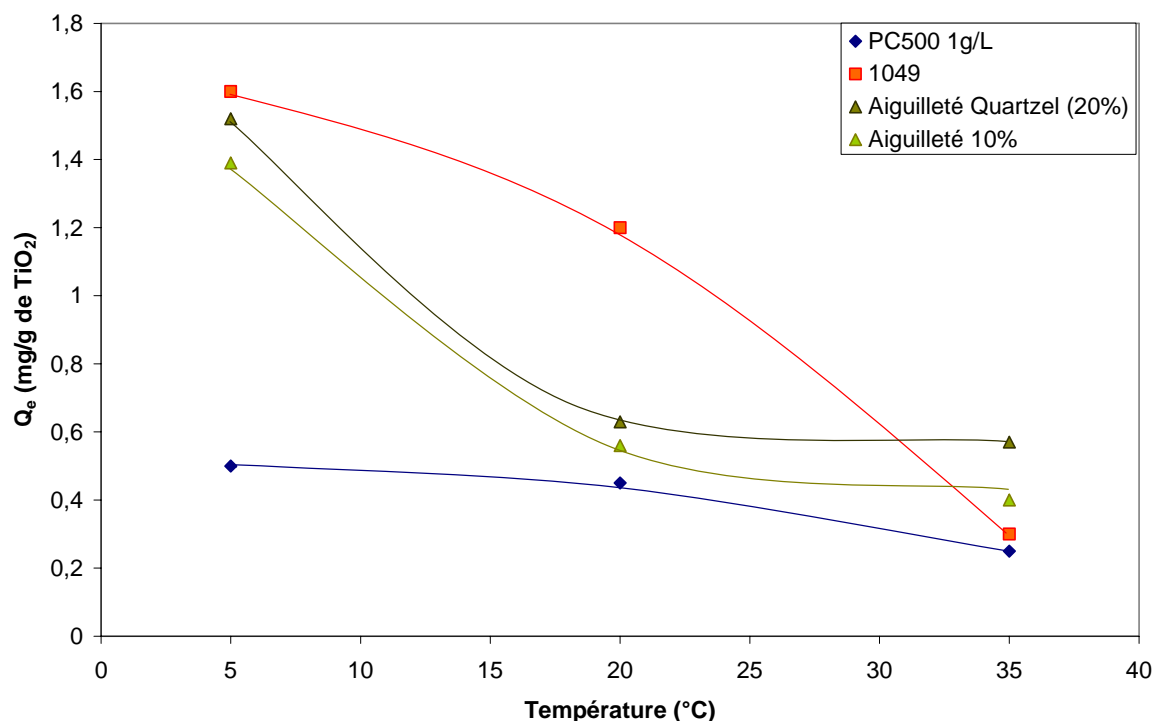


Figure 5 : Evolution des quantités de phénol adsorbées à la surface des différents catalyseurs en fonction de la température.

La quantité adsorbée Q_e varie inversement avec la température, ce qui a déjà été rapporté par de nombreux auteurs, pour de nombreux couples adsorbant/adsorbant différents. Les quantités Q_e adsorbées à l'équilibre sont divisées par trois environ lors du passage de 5°C à 35°C. Suivant la température et le catalyseur, la part de phénol adsorbée sur TiO₂ en poudre ou supporté représente de 1 à 5% du phénol initialement présent en solution. Cependant, il faut aussi retenir que dans tous les cas et à toutes les températures étudiées le phénol s'adsorbe un peu moins sur

Chapitre 3

PC500. La forte différence observée s'explique par un rapport TiO_2 /phénol différent. Dans le cas du PC 500, il y a proportionnellement plus de TiO_2 que de phénol que pour chacun des catalyseurs supportés (1g de PC500, pour 0,4g de TiO_2 dans le cas de l'aiguilleté Quartzel et du 1049 et 0,2g de TiO_2 dans le cas de l'aiguilleté 10%) alors que les quantités adsorbées à l'équilibre Q_e sont du même ordre de grandeur sur les différents matériaux.

La suite de l'étude d'adsorption du phénol sur TiO_2 sera limitée à une unique température, 20°C, maintenue stable par la circulation d'un fluide caloporteur thermostaté (de l'eau) dans la double enveloppe du réacteur. Pour étudier plus précisément l'adsorption du phénol sur les différents photocatalyseurs en présence, une étude a été faite dans une gamme de concentration allant de 10 à 100 mg/L de phénol. Les résultats obtenus permettront de réaliser les isothermes d'adsorption du phénol sur ces catalyseurs.

1.2. Isotherme d'adsorption du phénol et modélisation : exemple du PC500 à 20°C

L'adsorption de phénol à différentes concentrations initiales en phénol a été réalisée sur chaque catalyseur. A chaque fois, la concentration à l'équilibre et la quantité adsorbée à l'équilibre sont mesurées. Quatre couples (C_e , Q_e) ont été déterminés expérimentalement, ce qui avec le couple origine (0, 0) donne 5 points de l'isotherme pour chaque catalyseur.

Le tracé de l'isotherme d'adsorption du phénol sur le PC500 1 g/L à 20°C est donné en exemple Figure 6. L'isotherme ainsi obtenue a aussi été modélisée par les modèles de Langmuir et Freundlich dont les équations ont été données dans le premier chapitre, et rappelées ci-dessous dans le Tableau 5.

Chapitre 3

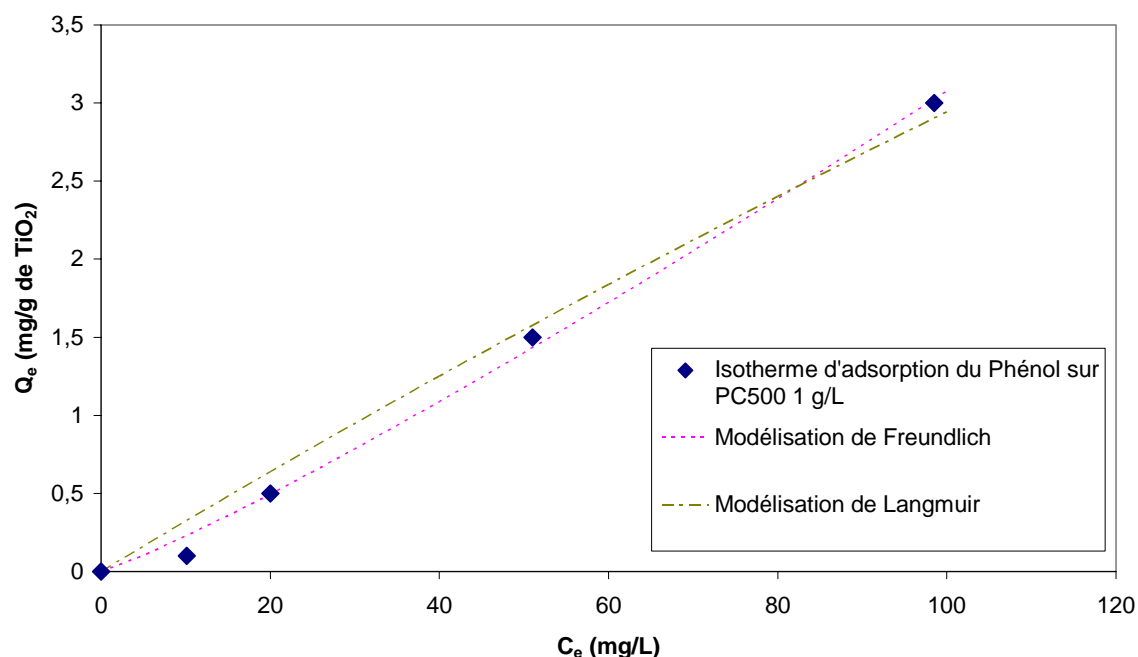


Figure 6 : isotherme d'adsorption du phénol sur PC500 1 g/L à 20 °C dans le réacteur 1L.

Dans la gamme de concentration étudiée, l'isotherme d'adsorption du phénol sur le PC500 est quasiment linéaire ce qui signifie que soit nous sommes loin de la zone de saturation prévue par le modèle de Langmuir, soit le modèle de Langmuir ne s'applique pas dans ce cas. Les paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich ainsi que les coefficients de corrélation entre les données expérimentales et les données calculées par ces deux modèles sont résumés dans le Tableau 5.

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
$Q_e = Q_{\max} \cdot (C_e \cdot K_L) / (1 + C_e \cdot K_L)$			$Q_e = K_F C_e^{1/n}$		
Q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	r (coefficient de corrélation)	K_F (mg/g)·(mg/L) ^{1/n}	1/n	r (coefficient de corrélation)
30,16	1.10 ⁻³	0,99	0,017	1,135	0,99

Tableau 5 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption du phénol sur le PC500.

Chapitre 3

Les deux types de modélisation fournissent des résultats similaires, avec des coefficients de corrélation proches. La quantité adsorbée à l'équilibre est assez faible dans la gamme de concentration étudiée. La quantité maximale adsorbable Q_{\max} n'est pas atteinte dans les conditions expérimentales testées.

Un travail similaire à été mené pour chacun des autres catalyseurs de cette étude : le 1049, l'aiguilleté de silice Quartzel (20%) et l'aiguilleté 10%. Pour des raisons de clarté, les courbes similaires à la Figure 6 ne sont pas présentées à chaque fois. Par contre les coefficients caractéristiques des modèles de Langmuir et Freundlich seront donnés et serviront à évaluer les différences de comportement de ces matériaux photocatalytiques lors de l'adsorption du phénol. La comparaison de catalyseurs deux à deux servira à mesurer l'impact de plusieurs paramètres des catalyseurs sur leur comportement en adsorption :

- La comparaison PC500/1049 permettra de juger de l'influence d'un support. Il s'agit du même catalyseur PC500, mais en poudre dans un cas et supporté sur un papier dans l'autre cas.
- La comparaison 1049/aiguilleté Quartzel permettra de comparer le comportement de deux catalyseurs commerciaux supportant le même pourcentage massique de TiO_2 .
- La comparaison Aiguilleté Quartzel/aiguilleté 10% permettra de déterminer l'influence de la masse de TiO_2 déposée sur un support identique.

1.3. Influence du support sur l'adsorption de phénol

Les quantités de phénol adsorbées à l'équilibre à différentes concentrations initiales ont été mesurées sur 1049 supportant 0,4 g de PC500 et sur PC500 en suspension à 0,4 g/L. Les isothermes d'adsorption du phénol sur les deux catalyseurs ont été déterminées et comparées pour déterminer l'influence du support sur l'adsorption du phénol. Les modèles de Langmuir et de Freundlich ont été appliqués dans les deux cas. Les isothermes d'adsorption obtenues sont données Figure 7.

Chapitre 3

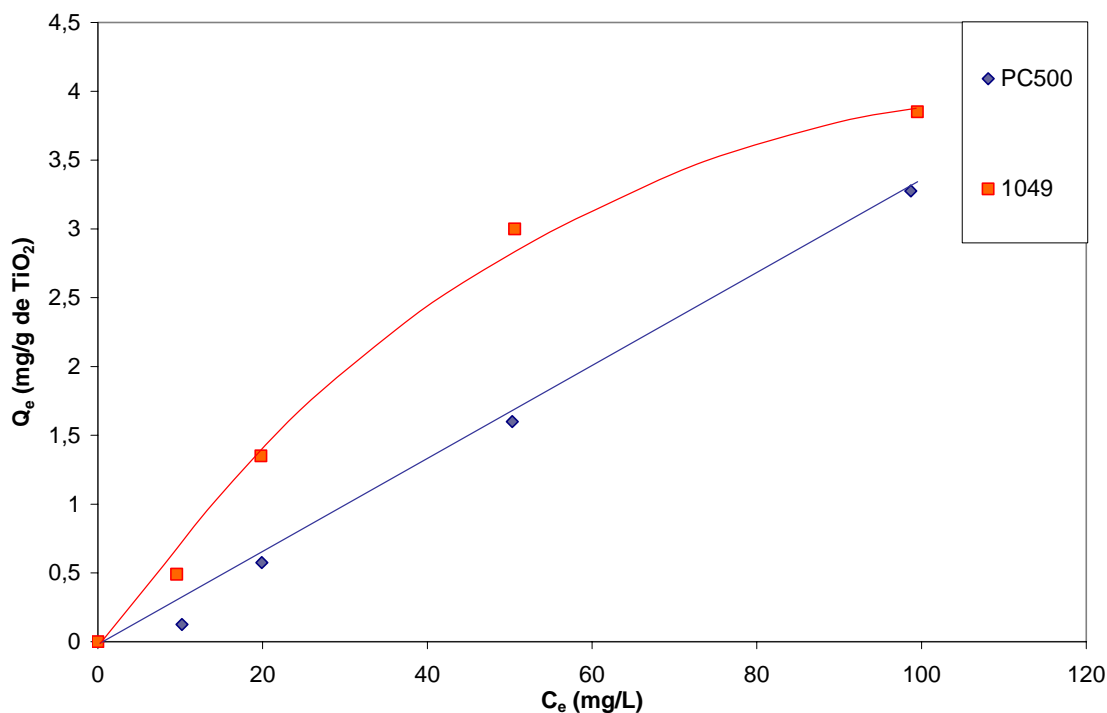


Figure 7 : isothermes d'adsorption du phénol sur PC500 et 1049 dans le réacteur 1L à 20°C

A faible concentration (jusqu'à 20mg/L), la quantité de phénol adsorbé est supérieure sur 1049. Lorsque la concentration à l'équilibre augmente, l'écart se réduit. La quantité adsorbée à l'équilibre adopte un comportement asymptotique dans le cas du 1049, alors qu'elle croît proportionnellement à la concentration dans le cas du PC500.

Cela traduit un début de saturation du média supporté 1049. Le palier sera atteint à concentration plus faible dans ce cas. Cela est probablement dû à la présence de liant utilisé pour la fixation de TiO_2 sur le support papier. Ce liant silice recouvre en partie les grains de TiO_2 et inhibe certains de ses sites d'adsorption. Ce type de comportement apparaîtra à plus forte concentration sur le PC500 en poudre lorsque tous ses sites seront saturés. Notons que la quantité maximale adsorbable à l'équilibre Q_{max} n'est atteinte ni pour le PC500 ni pour le 1049 (voir Tableau 6). On peut faire l'hypothèse que l'adsorption sur le « support cellulose + liant silice » n'est pas tout à fait nulle, car à faible concentration les quantités adsorbées sur 1049 sont supérieures à celles adsorbées sur PC500.

Chapitre 3

A plus forte concentration, il est possible de penser que le liant utilisé sur le 1049 joue un rôle défavorable sur l'adsorption du phénol car le palier de saturation est atteint plus vite dans le cas du 1049. Par contre le support 1049 en lui-même ne joue pas de rôle répulsif sur le phénol car à faible concentration, les quantités adsorbées à l'équilibre sont du même ordre de grandeur.

Les paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich ainsi que les coefficients de corrélation entre les données expérimentales et les données calculées par ces deux modèles sont résumés dans le Tableau 6. On remarquera la constante d'adsorption de Langmuir plus élevée pour le PC500 que pour le 1049, traduisant une adsorption plus favorable sur TiO₂ en poudre que supporté.

Matériau	Modèle de Langmuir $Q_e = Q_{\max} \cdot (C_e \cdot K_L) / (1 + C_e \cdot K_L)$			Modèle de Freundlich $Q_e = K_F C_e^{1/n}$		
	Q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	r (coefficient de corrélation)	K_F (mg/g).(mg/L) ^{1/n}	$1/n$	r (coefficient de corrélation)
PC500 0,4g/L	33,38	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,99	0,019	1,12	0,99
1049	7,22	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,99	0,207	0,64	0,98

Tableau 6 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du phénol sur PC500 et 1049

Les deux types de modélisation fournissent des résultats similaires, avec des coefficients de corrélation proches. Dans la gamme de concentration étudiée, les coefficients de corrélation calculés entre les données expérimentales et les données modélisées sont bons. La considération des couples (C_e , Q_e) obtenus à plus forte concentration inciterait plutôt à penser que l'isotherme d'adsorption du phénol sur le 1049 est de type Langmuir. Les valeurs de Q_{\max} calculées pour le modèle de Langmuir appuient l'hypothèse du rôle défavorable joué par le liant sur l'adsorption de phénol à concentration plus élevée. Le Q_{\max} calculé pour le 1049 est inférieur à ce lui du PC500 non supporté, ce qui signifie que les sites d'adsorption de PC500 supporté sont masqués en partie par le liant.

1.4. Comparaison de l'adsorption sur deux types de catalyseurs supportés

Les quantités adsorbées à l'équilibre sur 1049 et sur aiguilleté Quartzel supportant tous deux 0,4 g de TiO_2 ont été déterminées pour plusieurs concentrations initiales en phénol et à température constante de 20°C . Les isothermes d'adsorption obtenues sont données Figure 8. L'adsorption sur un aiguilleté vierge (ne supportant pas de dioxyde titane) a été réalisée : le phénol ne s'adsorbe pas. Les sites d'adsorption disponibles sont ceux de TiO_2 . Toutefois la conception différente de ces deux matériaux pourrait entraîner un comportement différent de ces deux catalyseurs commerciaux lors de l'adsorption du phénol.

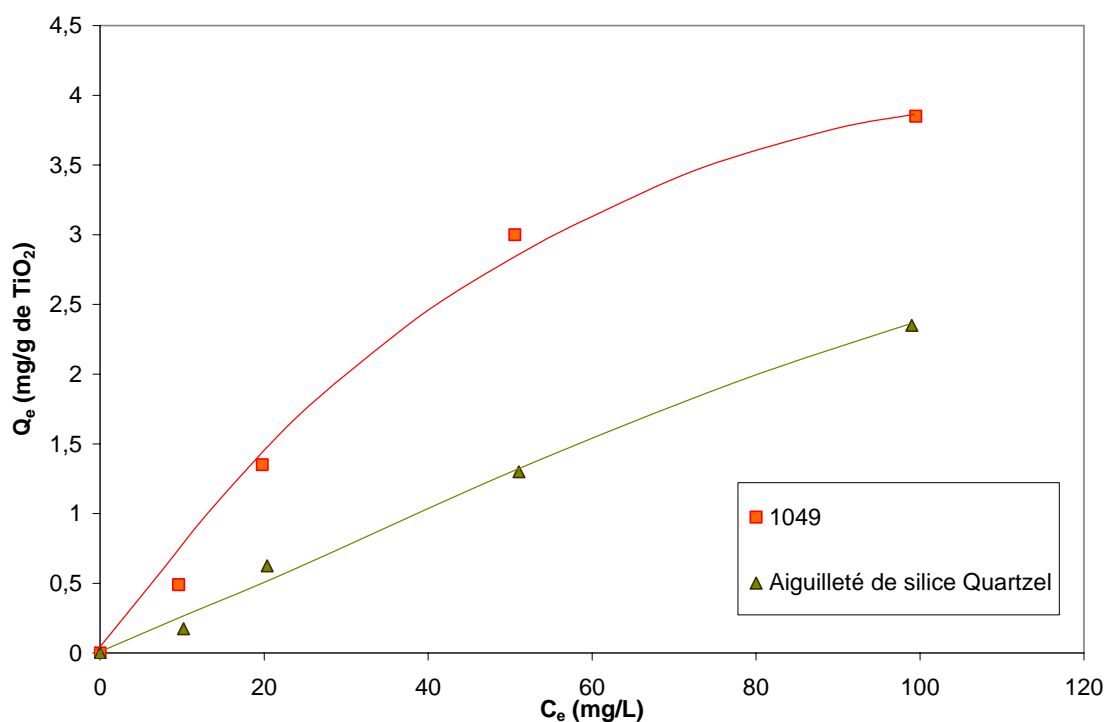


Figure 8 : isothermes d'adsorption du phénol sur aiguilleté de silice Quartzel et 1049 dans le réacteur 1L à 20°C

Comme sur le PC500 et le 1049, la quantité de phénol adsorbée à l'équilibre par l'aiguilleté de silice est faible aux différentes concentrations testées. On ne constate pas

Chapitre 3

d'inflexion franche de la courbe même à la concentration la plus élevée en phénol, ce qui signifie que la saturation des sites d'adsorption disponibles sur le catalyseur est incomplète, ou que le modèle de Langmuir n'est pas vérifié. Pourtant, la modélisation des données expérimentales par le modèle de Langmuir et par celui de Freundlich est satisfaisante. Les paramètres calculés en utilisant les deux modèles sont résumés dans le Tableau 7 qui présente également les coefficients de corrélation des données modélisées avec les données expérimentales.

Matériau	Modèle de Langmuir $Q_e = Q_{\max} \cdot (C_e \cdot K_L) / (1 + C_e \cdot K_L)$			Modèle de Freundlich $Q_e = K_F C_e^{1/n}$		
	Q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	r (coefficient de corrélation)	K_F (mg/g)·(mg/L) ^{1/n}	1/n	r (coefficient de corrélation)
1049	7,219	$1,21 \cdot 10^{-2}$	0,99	0,207	0,641	0,98
Aiguilleté de silice Quartzel	18,12	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,99	0,079	0,713	0,99

Tableau 7 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption du phénol sur le TiO₂ supporté sur 1049 et aiguilleté de silice

Les deux modèles proposés modélisent de façon cohérente les données expérimentales et les coefficients de corrélation obtenus avec chacun d'eux sont similaires. Les quantités adsorbées sont inférieures pour l'aiguilleté de silice Quartzel dans la gamme de concentration étudiée. Mais les isothermes n'ont pas la même forme et le 1049 semble arriver plus vite à saturation, c'est-à-dire proche de la valeur maximale de la quantité de phénol adsorbée à l'équilibre Q_{\max} . La quantité maximale adsorbable à l'équilibre d'après le modèle de Langmuir est effectivement supérieure sur aiguilleté Quartzel comme l'indique le Tableau 7. Il faudrait soumettre ces échantillons à de très fortes concentrations de phénol pour observer les allures des isothermes dans des gammes de concentration beaucoup plus élevées. Mais ce n'est pas le propos de cette étude d'adsorption, qui se limite à la gamme de concentration [0, 100 mg] aussi utilisée lors de l'étude de la dégradation du phénol au Chapitre IV.

Chapitre 3

La constante d'adsorption de Langmuir est plus élevée pour le 1049. On peut en conclure que dans la gamme de concentration étudiée, l'adsorption du phénol est plus favorable sur le 1049 que sur l'aiguilleté Quartzel. Nous avons pu vérifier que l'aiguilleté de silice n'adsorbait pas de phénol lorsqu'il n'était pas enduit de TiO_2 . Pour expliquer la différence de quantité de phénol adsorbée à l'équilibre entre 1049 et aiguilleté, trois hypothèses sont envisagées:

- TiO_2 déposé sur les deux supports est de nature différente et a donc un comportement différent lors de l'adsorption du phénol.
- Le support papier ou le liant présent sur le 1049 peuvent adsorber des molécules de phénol. Le support du 1049 pourrait adsorber le phénol et présenter une capacité d'adsorption supérieure à l'aiguilleté de silice, dont le support n'adsorbe pas. Il a été montré au paragraphe précédent que le support {papier+liant} du 1049 pouvait adsorber légèrement le phénol.
- La silice constituant l'aiguilleté est défavorable à l'adsorption du phénol. Mais le pKa du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ à 25 °C est de 9,9. Le phénol est donc présent en solution sous sa forme neutre phénol (et non sous sa forme ionisée phénolate). Il est donc peut probable que la silice exerce un effet de répulsion électrostatique sur le phénol à l'approche de la surface du média photocatalytique. De plus les fibres de silice sont presque intégralement recouvertes d'une couche de TiO_2

Dans la gamme de concentration considérée, le phénol s'adsorbe moins sur l'aiguilleté. Des hypothèses ont été proposées mais il est difficile de l'expliquer de façon certaine car les TiO_2 supportés sur ces deux matériaux sont de nature différente.

1.5. Influence de la masse de TiO_2 présente sur le support

Deux aiguilletés supportant une masse différente de TiO_2 ont été comparés : l'aiguilleté de silice Quartzel contenant 20% de TiO_2 , et l'aiguilleté 10% ne contenant que 10% de TiO_2 . Ces médias sont constitués du même matériau initial, des aiguilles de silices enchevêtrées. Les échantillons utilisés ont une masse de 2 g ; la masse de TiO_2 supportée sur l'échantillon d'aiguilleté 10% est donc de 0,2 g ; l'aiguilleté Quartzel supportant lui 0,4g de TiO_2 . L'isotherme obtenue a été modélisée par les modèles de Langmuir et Freundlich, l'allure de l'isotherme et des isothermes modèles sont données Figure 9 ci-dessous.

Chapitre 3

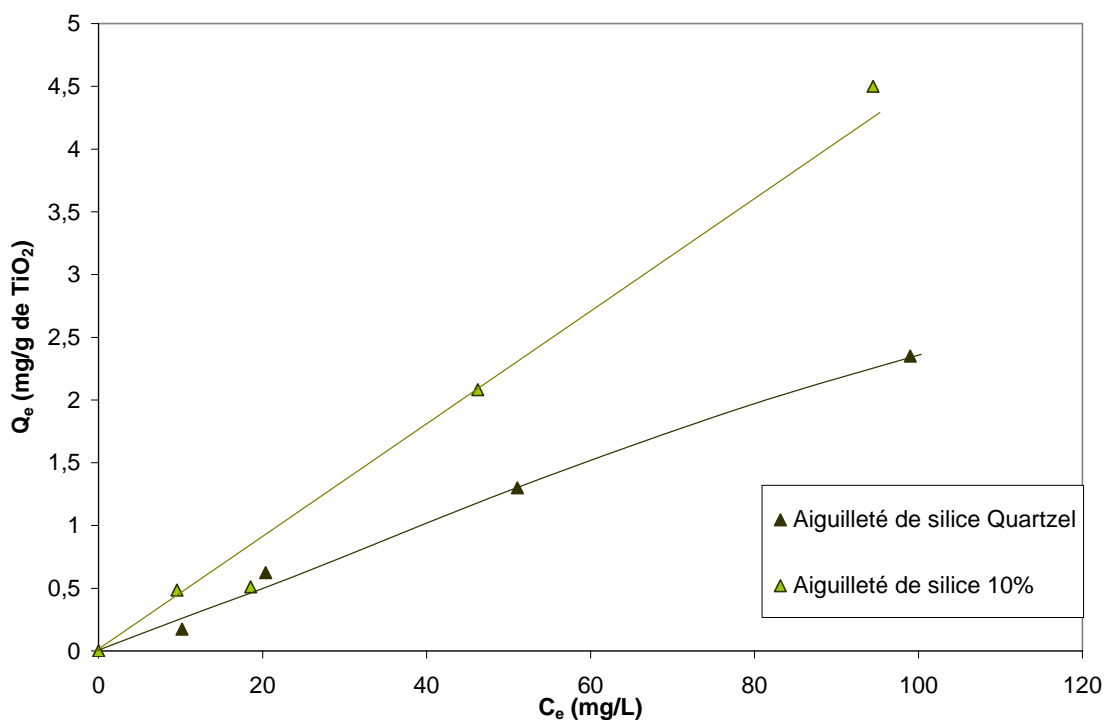


Figure 9 : Isothermes d'adsorption sur Aiguilleté de silice Quartzel et aiguilleté 10% dans le réacteur 1L à 20°C

L'isotherme d'adsorption a la même allure sur adsorption l'aiguilleté Quartzel et sur aiguilleté 10%. Les quantités totales de phénol adsorbées par ces deux aiguilletés de silice sont du même ordre de grandeur dans la gamme de concentration étudiée. Mais sur la figure, les quantités adsorbées sont exprimées en mg/g de TiO_2 . L'aiguilleté 10% supportant deux fois moins de TiO_2 pour une adsorption similaire, les quantités adsorbées par gramme de TiO_2 sont deux fois supérieures à celles adsorbées par l'aiguilleté Quartzel.

On ne constate pas d'inflexion franche de la courbe même à la concentration la plus élevée en phénol, ce qui signifie que le plateau décrit par le modèle de Langmuir n'est pas atteint, ou que le modèle de Langmuir n'est pas le plus adapté pour corréler les données expérimentales. Les coefficients caractéristiques des modèles de Langmuir et Freundlich ont été calculés et sont fournis par le Tableau 8.

Matériau	Modèle de Langmuir $Q_e = Q_{\max} \cdot (C_e \cdot K_L) / (1 + C_e \cdot K_L)$			Modèle de Freundlich $Q_e = K_F C_e^{1/n}$		
	Q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	r (coefficient de corrélation)	K_F (mg/g). (mg/L) ^{1/n}	$1/n$	r (coefficient de corrélation)
Aiguilleté de silice Quartzel	18,12	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,99	0,079	0,713	0,99
Aiguilleté 10%	27,12	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,99	0,048	0,987	0,99

Tableau 8 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption du phénol sur le TiO₂ supporté sur aiguilleté Quartzel et sur aiguilleté 10%

Les deux modèles proposés corréleront de façon cohérente les données expérimentales et les coefficients de corrélation obtenus avec chacun d'eux sont similaires. La constante d'adsorption de Langmuir est plus élevée pour l'aiguilleté 10% que pour l'aiguilleté Quartzel. La quantité adsorbée globale étant la même pour les deux matériaux mais avec deux fois moins de TiO₂ dans le cas de l'aiguilleté 10%, on peut en conclure que TiO₂ est en excès sur l'aiguilleté Quartzel dans nos conditions expérimentales. Une masse de TiO₂ deux fois moindre est suffisante pour obtenir un comportement similaire lors de l'adsorption du phénol dans la gamme de concentration étudiée.

1.6. Conclusion : Influence de l'adsorbant sur les isothermes d'adsorption du phénol à 20°C

Les isothermes obtenues sur les différents photocatalyseurs de l'étude, PC500 en poudre, papier 1049 et aiguilleté de silice contrôlée ont été représentées sur la Figure 10. La quantité adsorbée à l'équilibre a été donnée en mg/g de TiO₂ et non en mg/g de matériau photocatalytique (composé du support papier ou aiguilleté, du liant silice, et du TiO₂). Le Tableau 9 récapitule les paramètres des modèles d'adsorption calculés pour chacun des différents photocatalyseurs.

Chapitre 3

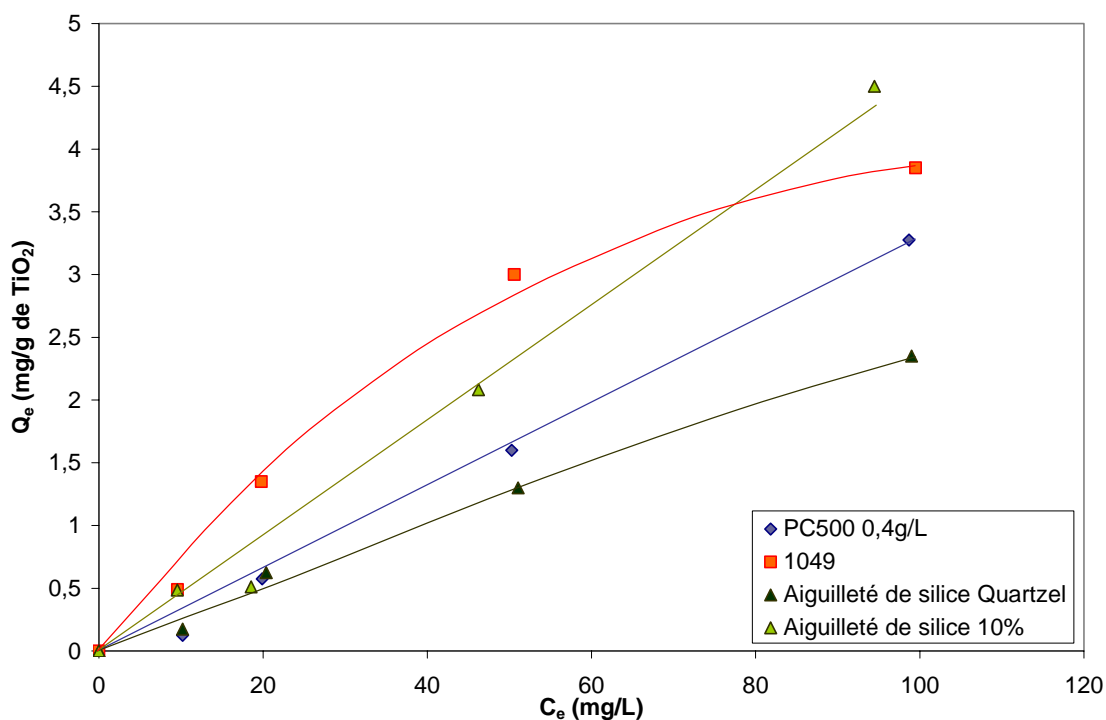


Figure 10 : Isothermes d'adsorption du phénol sur PC500, 1049 et Aiguilletés de silice à 20°C

Matériau	Modèle de Langmuir $Q_e = Q_{max} \cdot (C_e \cdot K_L) / (1 + C_e \cdot K_L)$			Modèle de Freundlich $Q_e = K_F C_e^{1/n}$		
	Q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	r (coefficient de corrélation)	K_F (mg/g)·(mg/L) ^{1/n}	1/n	r (coefficient de corrélation)
PC500 1 g/L	30,16	$1 \cdot 10^{-3}$	0,99	0,017	1,135	0,99
PC500 0,4 g/L	33,38	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,99	0,019	1,12	0,99
1049	7,22	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,99	0,207	0,641	0,98
Aiguilleté de silice Quartzel	18,12	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,99	0,079	0,713	0,99
Aiguilleté 10%	27,12	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,99	0,048	0,987	0,99

Tableau 9 : Récapitulatif des paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour les isothermes d'adsorption du phénol sur différents catalyseurs

Chapitre 3

L'étude d'adsorption du phénol sur les différents matériaux photocatalytiques a permis de mettre en évidence plusieurs points :

- Les isothermes d'adsorption du phénol sur les trois catalyseurs peuvent être modélisées de manière satisfaisante par les modèles de Langmuir et de Freundlich dans la gamme de concentration étudiée. La faible différence entre ces deux modèles dans notre cas ne nous a pas permis de conclure s'il s'agissait d'une adsorption monocouche (Langmuir) ou multicouche (Freundlich). Il faudrait utiliser des concentrations de phénol beaucoup plus importantes pour arriver à saturation du catalyseur. Cependant cela ne concerne pas notre étude de dégradation photocatalytique où l'on travaille nécessairement à une concentration en phénol inférieure à 100 mg/L représentative des cas réels d'eaux polluées.
- Le support joue un rôle inhibiteur pour l'adsorption du phénol sur TiO₂ mais n'empêche pas le phénomène d'adsorption. C'est une simple diminution qui pourrait être due à la baisse du nombre de sites d'adsorption disponibles.
- La quantité de TiO₂ présente à la surface de l'aiguilleté 10%, égale à la moitié de celle présente à la surface de l'aiguilleté Quartzel ou du 1049 est suffisante pour avoir un comportement similaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du phénol dans la gamme de concentration étudiée [0-100] mg.L⁻¹
- La quantité de phénol adsorbée est globalement faible et reste du même ordre de grandeur sur les trois photocatalyseurs.

2. Adsorption d'acides humiques

Les acides humiques constituent la majeure partie de la matière organique dissoute dans les eaux naturelles. Ils sont responsables de la couleur brun/jaune des eaux. Ils proviennent de processus de polymérisation naturelle dans les sols. Sous l'effet de l'activité bactérienne et du pH souvent acide des sous-sols forestiers, les polymères végétaux à longue chaîne constitutifs des plantes (principalement de la cellulose) sont petit à petit élagués de leurs groupements fonctionnels oxygénés, azotés, etc. Il ne reste à la fin plus qu'un squelette carboné fortement aromatique, qui va pouvoir se repolymériser avec d'autres molécules organiques au même stade de décomposition sous l'action d'enzymes bactériennes et des conditions du milieu¹⁷⁰. Ce phénomène de recondensation de la matière organique naturelle avait été observé dès 1917 par le chimiste Maillard¹⁷¹. C'est ainsi que sont formés les acides humiques. Leur composition chimique n'est pas fixe, on les définit seulement par leur masse molaire élevée, plus de 5000 g/mol, et leur caractère fortement aromatique.

Ils sont ensuite entraînés dans les eaux de lacs et rivières lors du lessivage des sols par les pluies. Leur rôle dans les systèmes aquatiques est important car ils possèdent de nombreuses propriétés de complexation notamment vis-à-vis des métaux, et de nombreux polluants organiques (colorants, pesticides, etc.). Mais leur présence en solution est aussi un frein au traitement d'eau. Ils ne sont pas toxiques en eux-mêmes, mais sont à l'origine de composés organochlorés¹⁷² (par exemple le chloroforme) très toxiques et cancérigènes s'ils entrent en contact avec les produits chlorés utilisés pour la désinfection des eaux de consommation. De plus leur présence dans les effluents traités par des techniques d'oxydation avancée consomme les radicaux hydroxyles destinés au traitement des composés organiques toxiques que l'on cherche à éliminer. Ils sont un perturbateur connu des techniques d'oxydation avancée (TOA) et notamment de la photocatalyse. L'adsorption des acides humiques à la surface du catalyseur est fortement soupçonnée de désactiver celui-ci lors de la dégradation photocatalytique des acides humiques¹⁷² ou d'autres composés.

Chapitre 3

La structure chimique des acides humiques, proche des matières organiques naturelles et leur caractère ubiquiste dans les eaux les désignent tout naturellement comme des perturbateurs modèles aux réactions photocatalytiques. Dans l'optique de la conception d'un pilote photocatalytique préindustriel, il est nécessaire de connaître leur influence sur le procédé dans nos conditions expérimentales. Leur adsorption a donc été étudiée à différentes températures sur le photocatalyseur de référence PC500, et sur les différents catalyseurs testés dans ce travail.

2.1. Influence de la température sur l'adsorption d'acides humiques.

Il est important de comprendre l'influence de la température lors de l'adsorption des acides humiques sur TiO_2 en poudre ou supporté. Dans l'objectif du développement d'un procédé photocatalytique industriel, il est utile de savoir si la température de l'effluent à épurer peut avoir un impact sur les phénomènes physico-chimiques impliqués dans son traitement. Il faudrait dans cette hypothèse inclure un système de réchauffage ou de refroidissement au procédé final. De plus, les isothermes d'adsorption des acides humiques ont été déterminées dans la suite de ce chapitre, l'étude de l'influence de la température est donc un pré-requis nécessaire. Nous nous sommes intéressés à l'influence de la température sur la quantité d'acides humiques adsorbés sur chaque support à l'état stationnaire. Cette quantité est calculée comme représenté sur la Figure 1 dans le cas du phénol. Les cinétiques d'adsorption sur PC500 réalisées à 5, 20 et 35°C sont représentées sur la Figure 11.

Chapitre 3

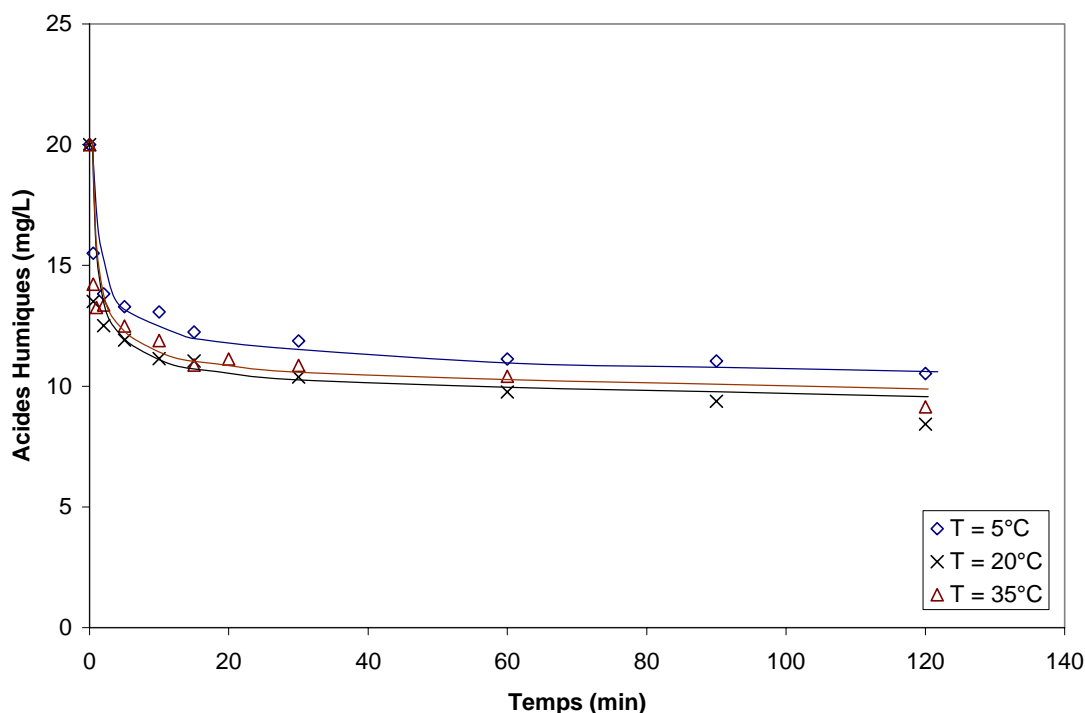


Figure 11 : Cinétique d'adsorption des acides humiques sur PC500 1g/L à différentes températures dans le réacteur 1L à 20°C.

Dans la gamme de température considérée, les cinétiques d'adsorption des acides humiques à concentration initiale de 20 mg/L sur PC500 1g/L sont semblables. Les quantités adsorbées à l'équilibre Q_e sont données en fonction de la température dans le Tableau 10.

T (°C)	5	20	35
Q_e (mg/g)	9,5	11,6	10,9

Tableau 10 : Quantités d'acides humiques adsorbées par le PC500 à l'équilibre à différentes températures.

La quantité d'acides humiques adsorbés à l'équilibre est indépendante de la température dans la gamme étudiée. La différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre à 5 et à 20°C est d'environ 16%, ce qui est de l'ordre de la marge d'erreur expérimentale : la quantité adsorbée à l'équilibre varie de 15% environ pour deux expériences réalisées dans les mêmes conditions. Il faut souligner que la quantité d'acides humiques adsorbée est importante dans la gamme de

Chapitre 3

température étudiée, avec près de 50% des acides humiques initialement présents en solution adsorbés sur TiO₂ en 30min. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont conformes aux valeurs fournies par d'autres auteurs^{88,172,173}, qui notent tous une adsorption d'environ 50% (à 10% près) de la quantité totale d'acide humiques en solution à la surface de TiO₂, soit 10 mg/g, dans des conditions expérimentales similaires (excepté le fait que TiO₂ employé dans ces études est du P25 Degussa et non du PC500 Millenium). Des études semblables ont été menées sur les catalyseurs supportés 1049, aiguilleté de silice Quartzel et aiguilleté de silice 10%. Les valeurs des quantités d'acides humiques adsorbés à l'équilibre sont résumées dans le Tableau 11 et sont données en mg/g de matériau (à gauche) ou en mg/g de TiO₂ (à droite).

	Catalyseur	Température (°C)				Catalyseur	Température (°C)		
		5	20	35			5	20	35
		Q_e (mg/g de matériau)	PC 500	9,5			11,5 8	10,8 6	Q_e (mg/g de TiO₂)
	1049	0	0	0		1049	0	0	0
	Aiguilleté Quartzel	0,70	0,37	0,65		Aiguilleté Quartzel	3,5	1,86	3,25
	Aiguilleté 10%	0,87	0,78	0,83		Aiguilleté 10%	8,70	7,88	8,83

Tableau 11 : Quantités d'acides humiques adsorbés à l'équilibre par PC500, 1049, l'aiguilleté de silice Quartzel et Aiguilleté de silice 10% à différentes températures données en mg/g de matériau (gauche) et en mg/mg de TiO₂ (droite).

Comme dans le cas du PC500 examiné en détails ci-dessus, l'adsorption des acides humiques sur 1049, aiguilleté de silice Quartzel et aiguilleté de silice 10% n'est pas influencée par la température dans la gamme étudiée. On ne peut pas dégager de tendance, même minime, comme dans le cas du phénol. On peut noter les quantités nulles adsorbées sur 1049. Ce résultat sera discuté en détails au paragraphe 2.3.

Dans le cas d'un procédé photocatalytique de traitement d'effluents contenant de la matière organique, il ne faudra pas s'attendre à un effet de la température sur l'adsorption de cette matière dissoute ou en suspension. L'adsorption des acides humiques étant insensible à la

température dans la gamme considérée, l'étude des isothermes d'adsorption des acides humiques sur les différents catalyseurs a été arbitrairement effectuée à 20°C.

2.2. Isothermes d'adsorption des acides humiques : exemple du PC500

En utilisant le même mode opératoire qu'avec le phénol décrit précédemment, les isothermes d'adsorption des acides humiques ont été réalisées sur les quatre photocatalyseurs de l'étude. Toutes les isothermes ont été obtenues à 20°C. Le tracé de l'isotherme d'adsorption à 20°C des acides humiques sur le PC500 1g/L, catalyseur de référence de cette étude est donné en exemple Figure 12. L'isotherme ainsi obtenue a aussi été modélisée par les modèles de Langmuir et Freundlich dont les équations ont été données dans le chapitre 1(paragraphe 3.2.4), et rappelées ci-dessous dans le Tableau 12.

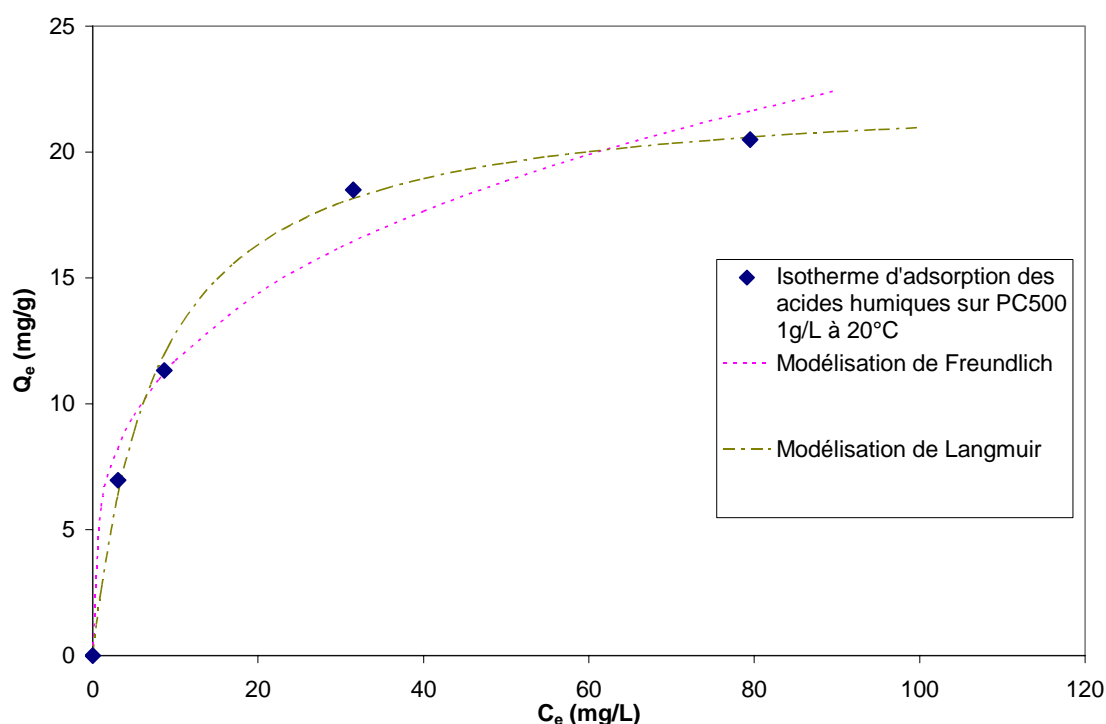


Figure 12 : Isotherme d'adsorption des acides humiques sur PC500 1g/L à 20°C, et modélisations de Freundlich et Langmuir.

Chapitre 3

Il y a apparition d'un plateau sur l'isotherme d'adsorption, ce qui traduit une saturation des sites d'adsorption disponibles sur la surface du photocatalyseur. Ce type d'isotherme d'adsorption est de type 1, elle peut donc être théoriquement modélisée par l'équation de Langmuir. Le Tableau 12 récapitule les paramètres calculés pour les deux modèles utilisés, ainsi que les coefficients de corrélation entre les données expérimentales et les données modélisées.

Modèle de Langmuir $Q_e = Q_{\max} \cdot (C_e \cdot K_L) / (1 + C_e \cdot K_L)$			Modèle de Freundlich $Q_e = K_F C_e^{1/n}$		
Q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	r (coefficient de corrélation)	K_F (mg/g).(mg/L) ^{1/n}	1/n	r (coefficient de corrélation)
22,59	0,130	0,99	5,919	0,296	0,97

Tableau 12: Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption à 20°C des acides humiques sur PC500 1g/L.

Les coefficients de corrélation présentés dans le Tableau 12 indiquent que la modélisation de Langmuir corrèle mieux les données expérimentales que celle de Freundlich. Les acides humiques s'adsorbent donc en formant une monocouche à la surface des grains de PC500. On constate que la quantité $Q_e = 20,49$ mg/g pour une concentration initiale d'acides humiques de 100 mg/L (qui correspond à une concentration $C_e = 79,50$ g/L) est très proche de la quantité Q_{\max} calculée d'après le modèle de Langmuir. Cela implique que même en augmentant fortement la concentration initiale, on ne pourra augmenter beaucoup la valeur de la quantité adsorbée à l'équilibre, qui tendra asymptotiquement vers Q_{\max} . Ceci traduit la saturation de TiO_2 par les acides humiques. On pourra se limiter à cette concentration d'acides humiques pour l'étude de dégradation photocatalytique.

Les isothermes d'adsorption des acides humiques ont été déterminées pour chacun des matériaux de l'étude. Dans un souci de clarté des figures, les courbes des modélisations de Langmuir et Freundlich ne seront pas représentées sur les graphiques suivants. Par contre les valeurs des paramètres caractéristiques de ces deux modèles seront calculées pour chaque catalyseur.

2.3. Comparaison de l'adsorption des AH sur PC500 en poudre ou supporté

L'adsorption des acides humiques a été réalisée sur PC500 en poudre ou supporté sur fibre de cellulose et liant silice dans le cas du média 1049. A 20 °C, la quantité d'AH adsorbés sur 1 g de PC500 et sur un fragment de 2g de 1049 supportant 0,4 g de PC500 a été déterminée.

Les quantités d'acides humiques adsorbés sur le 1049 pour une concentration initiale variant de 0 à 100 mg/L peuvent être considérées comme nulles. L'isotherme d'adsorption des acides humiques sur le 1049 ne sera pas représentée. Nous admettons que les acides humiques ne s'adsorbent pas sur TiO₂ supporté sur 1049 dans la gamme de concentrations initiales étudiée (de 0 à 100 mg/L). Pourtant, l'expérience a montré que les acides humiques s'adsorbent en quantité importante sur le PC500. L'absence d'adsorption des AH sur 1049 pourrait à priori s'expliquer par la sensibilité moindre de la spectrométrie UV-visible utilisée pour mesurer la concentration en solution des acides humiques.

Dans le cas du phénol, analysé par HPLC UV, nous avons observé une relativement faible adsorption grâce à la sensibilité de la technique employée. Pour les acides humiques, nous verrons qu'il a été possible de détecter les quantités relativement faibles adsorbées sur aiguilleté Quartzel 10% ou 20%. La technique analytique ne peut donc pas être mise en cause. La limitation de l'adsorption provient très probablement d'un effet physico chimique lié au support. Nous rappelons ici que ce support est constitué de fibres cellulosiques recouvertes d'un liant silicique. L'adsorption des AH dépendra donc des propriétés de surface non seulement de TiO₂ mais aussi de SiO₂. En solution, le point de charge nulle, ou Point Zéro de Charge (PZC) des matériaux est un critère important. Pour TiO₂ il est compris entre 5 et 7¹⁷⁴ et pour SiO₂ il varie entre 1,5 et 3¹⁷⁴. Dans nos conditions expérimentales (solution contenant AH et TiO₂ en poudre ou supporté) le pH est compris entre 5,5 et 6,5 environ, en fonction de la concentration en acides humiques. A ce pH on peut donc considérer que :

- la surface de TiO₂ n'est pas chargée, ou peu
- la surface de SiO₂ est chargée négativement
- les acides humiques sont majoritairement dissociés sous la forme A⁻ + H⁺.

Chapitre 3

Par microscopie électronique à balayage, il a été constaté que la silice englobe partiellement non seulement les fibres de papier mais aussi TiO_2 . (Voir Chapitre 2, 2.3, figure 16). Il est donc probable que SiO_2 exerce un effet d'écran empêchant les AH de venir s'adsorber sur le matériau 1049.

2.4. Adsorption d'acides humiques : influence de la masse de TiO_2 supporté

Deux aiguilletés supportant une masse différente de TiO_2 ont été comparés : l'aiguilleté de silice Quartzel, et l'aiguilleté 10%. On rappelle que l'aiguilleté Quartzel supporte une quantité de TiO_2 égale à 20% de sa masse totale, alors que l'aiguilleté 10% supporte une quantité de TiO_2 égale à 10% de sa masse totale. Les échantillons utilisés ont une masse de 2 g ; la masse de TiO_2 supportée sur l'échantillon d'aiguilleté 10% est donc de 0,2 g ; l'aiguilleté Quartzel supportant lui une masse de 0,4 g de TiO_2 .

Contrairement au média 1049, les quantités d'AH adsorbées ne sont pas négligeables. Aux erreurs expérimentales près, les quantités adsorbées sur aiguilleté Quartzel et aiguilleté 10% sont proches dans la gamme de concentration considérée comme l'indique le Tableau 13.

Concentration initiale (mg/L)		10	20	50	100
Quantité adsorbée (mg)	Aiguilleté Quartzel	0,35	0,40	1,91	3,11
	Aiguilleté 10%	0,1	0,79	0,95	2,61

Tableau 13 : Quantités d'acides humiques adsorbés à la surface de l'aiguilleté Quartzel et de l'aiguilleté 10% pour différentes concentrations initiales.

La quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale. A $C_0=10, 50$ et 100 mg/L, l'aiguilleté Quartzel adsorbe plus d'acides humiques que l'aiguilleté 10%. Ce résultat est attendu

Chapitre 3

car l'aiguilleté Quartzel supporte deux fois plus de TiO_2 . En revanche on remarque que les quantités adsorbées sur aiguilleté Quartzel ne sont pas doubles de celles adsorbées sur aiguilleté 10%. Cela semble indiquer qu'une partie de TiO_2 ne serait pas accessible sur l'aiguilleté Quartzel. Ce résultat a déjà été observé avec le phénol (Chapitre 3, 1.5). La Figure 13 représente l'isotherme d'adsorption des acides humiques sur TiO_2 supporté sur aiguilleté de silice.

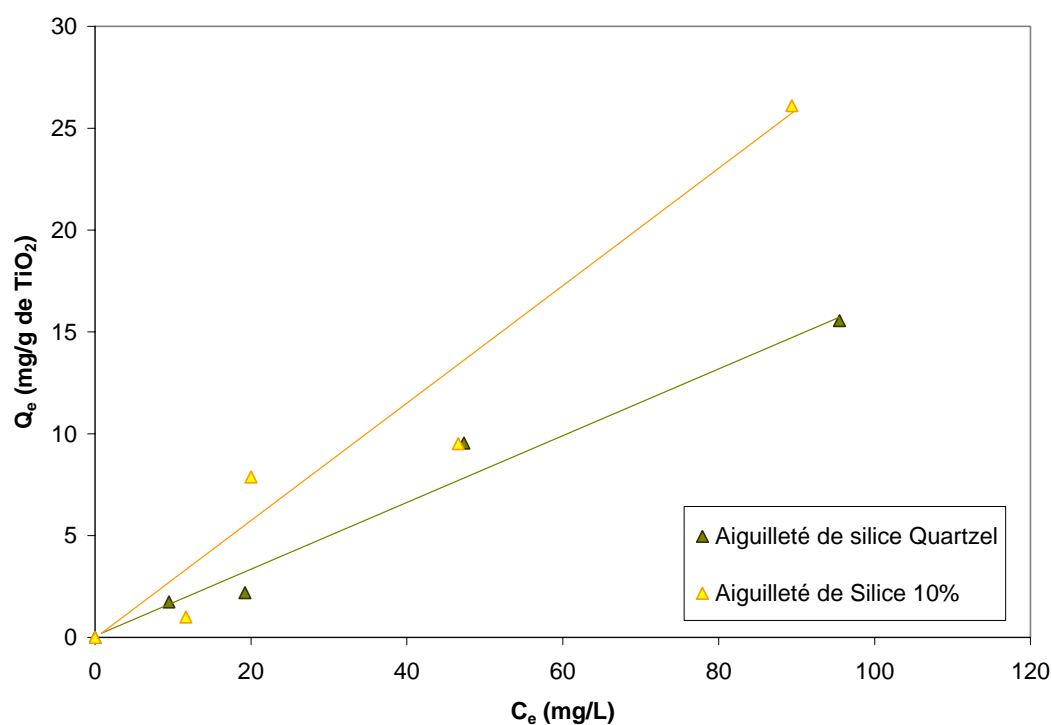


Figure 13 : Isothermes d'adsorption des acides humiques sur Aiguilleté de Silice 10% et Aiguilleté de Silice Quartzel à 20°C.

Les quantités adsorbées à l'équilibre ramenées à la masse de TiO_2 (désignées par l'abréviation Q_e) sont donc plus faibles sur l'aiguilleté Quartzel, compte tenu de la quantité de TiO_2 supporté deux fois plus importante que sur l'aiguilleté 10%. Q_e augmente linéairement avec la concentration à l'équilibre dans la gamme de concentration expérimentale.

La quantité d'acides humiques adsorbée à l'équilibre est une fonction linéaire de la concentration à l'équilibre dans la gamme de concentration étudiée. Nous n'avons pas observé de point d'inflexion correspondant à l'amorce d'un plateau indiquant la saturation du support.

Chapitre 3

L'application du modèle de Langmuir est donc délicate dans ce cas. Deux hypothèses peuvent être envisagées.

- Soit les concentrations expérimentales sont trop faibles pour atteindre la saturation des supports. Il est donc impossible de déterminer convenablement les paramètres de saturation du modèle de Langmuir. Ceci pourrait expliquer les valeurs aberrantes calculées pour les coefficients caractéristiques de ce modèle.
- Soit le modèle de Langmuir, impliquant une adsorption monocouche, est inadapté pour décrire ce phénomène.

Le Tableau 14 récapitule les paramètres calculés pour ces catalyseurs par les modèles de Langmuir et Freundlich, ainsi que les coefficients de corrélation entre les données expérimentales et les données modélisées. Les coefficients de Langmuir n'ont pas été reportés dans le cas de l'aiguilleté 10% car les valeurs calculées n'ont pas de sens physique.

Matériau	Modèle de Langmuir $Q_e = Q_{\max} \cdot (C_e \cdot K_L) / (1 + C_e \cdot K_L)$			Modèle de Freundlich $Q_e = K_F C_e^{1/n}$		
	Q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	r (coefficient de corrélation)	K_F (mg/g).(mg/L) ^{1/n}	1/n	r (coefficient de corrélation)
Aiguilleté de silice 10%	/	/	/	0,122	1,19	0,98
Aiguilleté de silice Quartzel	98,2	$2 \cdot 10^{-3}$	0,99	0,214	0,95	0,99

Tableau 14 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption des acides humiques sur Aiguilleté de silice 10% et sur aiguilleté de silice Quartzel.

La deuxième hypothèse a déjà été vérifiée par Wiszniowski et al.¹⁷² lors de l'adsorption d'acides humiques sur TiO₂ Degussa P25. L'adsorption pourrait alors être multicouche, elle est d'ailleurs bien corrélée dans la gamme de concentration expérimentale par le modèle de Freundlich. Il est donc probable que le phénomène observé soit une adsorption multicouche de

type II. L'utilisation du modèle de Freundlich est donc préférable pour décrire les isothermes d'adsorption des acides humiques sur aiguilleté de silice.

2.5. Discussion concernant l'adsorption d'acides humiques sur TiO_2 en suspension ou supporté.

La différence de comportement des différents photocatalyseurs est illustrée par la Figure 14, qui récapitule les isothermes obtenues lors de l'adsorption des acides humiques.

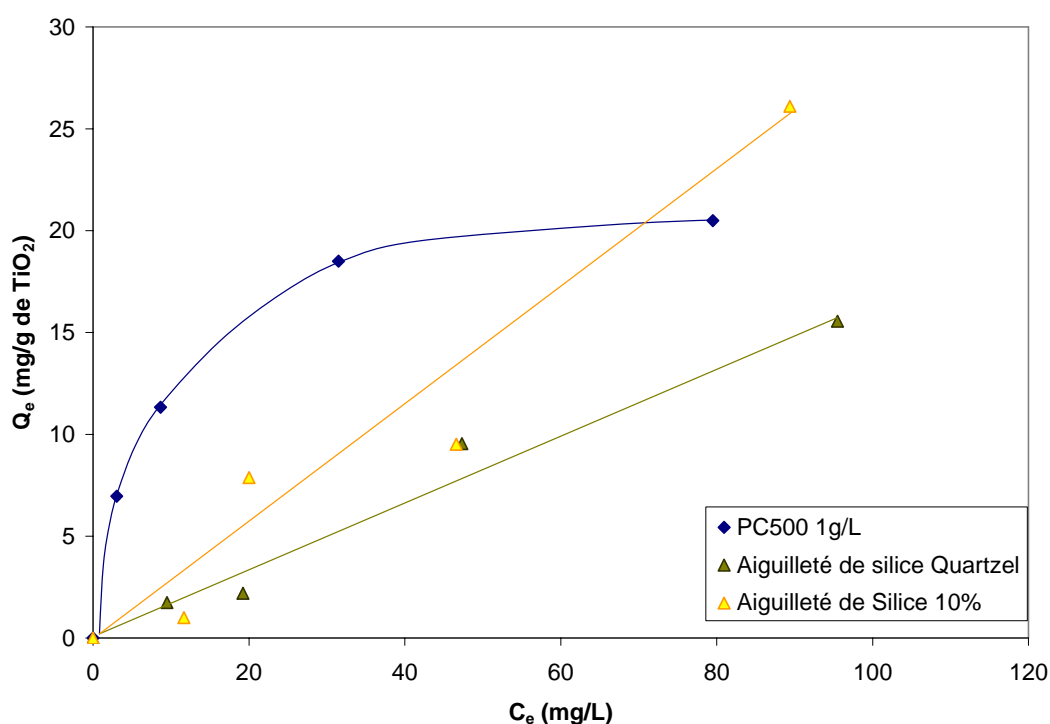


Figure 14 : isothermes d'adsorption des acides humiques sur PC500 et sur aiguilleté de silice.

Le Tableau 15 récapitule les paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich ainsi que les coefficients de corrélation des données expérimentales avec les données calculées grâce à ces deux modèles.

Matériau	Modèle de Langmuir $Q_e = Q_{\max} \cdot (C_e \cdot K_L) / (1 + C_e \cdot K_L)$			Modèle de Freundlich $Q_e = K_F C_e^{1/n}$		
	Q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	r (coefficient de corrélation)	K_F (mg/g).(mg/L) ^{1/n}	$1/n$	r (coefficient de corrélation)
PC500	22,6	0,13	0,99	5,919	0,296	0,97
1049	/	/	/	/	/	/
Aiguilleté de silice 10%	/	/	/	0,122	1,19	0,98
Aiguilleté de silice Quartzel	98,2	$2,10^{-3}$	0,99	0,214	0,95	0,99

Tableau 15 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich calculés pour l'adsorption d'acides humiques sur les différents photocatalyseurs à 20°C.

Plusieurs résultats ont été dégagés de cette étude de l'adsorption des acides humiques sur les différents photocatalyseurs.

L'isotherme d'adsorption des acides humiques n'a pas la même allure sur les aiguilletés de silice que sur TiO₂ en suspension PC500. Il y a apparition d'un plateau de saturation net sur PC500 alors que l'adsorption sur aiguilleté dans la gamme de concentrations expérimentales semble être de type multicouche (type II).

A faible concentration initiale en acides humiques, la quantité adsorbée à l'équilibre est plus faible sur l'aiguilleté 10% et sur l'aiguilleté Quartzel que sur PC500. Par contre, à forte concentration, les Q_e mesurées sur aiguilleté Quartzel approchent celles obtenues sur PC500, et les dépassent dans le cas de l'aiguilleté 10%.

Le PZC de TiO₂ est de l'ordre de 6,7. Il n'y a pas de répulsion électrostatique importante à l'adsorption des acides humiques sur PC500 dans une gamme de pH située entre 6 et 7, ce qui explique l'adsorption assez importante d'acides humiques sur PC500. Lorsque tous les sites

Chapitre 3

d'adsorption sont occupés, ou masqués par les molécules d'acides humiques adsorbées à proximité, il y a apparition d'un plateau de saturation.

Pour expliquer l'adsorption plus faible sur les catalyseurs supportés, trois hypothèses peuvent être émises :

- sites d'adsorption de TiO_2 moins accessibles à cause du support
- répulsions électrostatiques ponctuelles entre le support contenant de la silice et les molécules d'acides humiques chargées négativement
- nature différente du TiO_2 PC500 et de TiO_2 supporté sur l'aiguilleté.

Le support semblerait jouer un rôle défavorable sur l'adsorption des acides humiques à faible concentration. Par contre à haute concentration, il est possible que les molécules d'acides humiques déjà adsorbées masquent les charges de surface de la silice, ou deviennent de nouveaux sites d'adsorption facilitant l'adsorption multicouche des acides humiques sur les aiguilletés à partir d'un certain taux de recouvrement. Ceci expliquerait les quantités importantes adsorbées à l'équilibre lors des expériences réalisées à forte concentration (100 mg/L). Quoiqu'il en soit, la nature différente des TiO_2 utilisés rend difficile la comparaison entre le comportement du PC500 et celui des aiguilletés.

Dans le cas du 1049, l'adsorption quasi nulle d'acides humiques est probablement liée aux phénomènes de répulsion électrostatique entre la surface du matériau recouvert de liant silice et les acides humiques. La surface du support aiguilleté de silice est chargée négativement à pH 6. Les acides humiques en solution ayant eux aussi majoritairement des charges de surface négatives, le support silice sur lequel est fixé TiO_2 joue un effet répulsif qui empêche les acides humiques de traverser la couche limite et d'accéder aux sites d'adsorption situés en surface des grains de TiO_2 supportés sur 1049.

3. Comparaison de l'adsorption des acides humiques et du phénol sur les différents matériaux

Au cours des deux précédentes parties, l'influence de la température et des différents catalyseurs sur l'adsorption de phénol et d'acides humiques a été étudiée. A présent que l'adsorption de chacun des composés, phénol et acides humiques, a été décrite et discutée sur les matériaux de l'étude, il est possible de comparer plus globalement l'adsorption de ces deux composés organiques qui jouent respectivement le rôle de polluant modèle et de perturbateur modèle du procédé photocatalytique. La Figure 15 récapitule les isothermes d'adsorption du phénol et des acides humiques sur les différents photocatalyseurs. Les isothermes du phénol sont représentées en pointillées, celles des acides humiques en traits pleins.

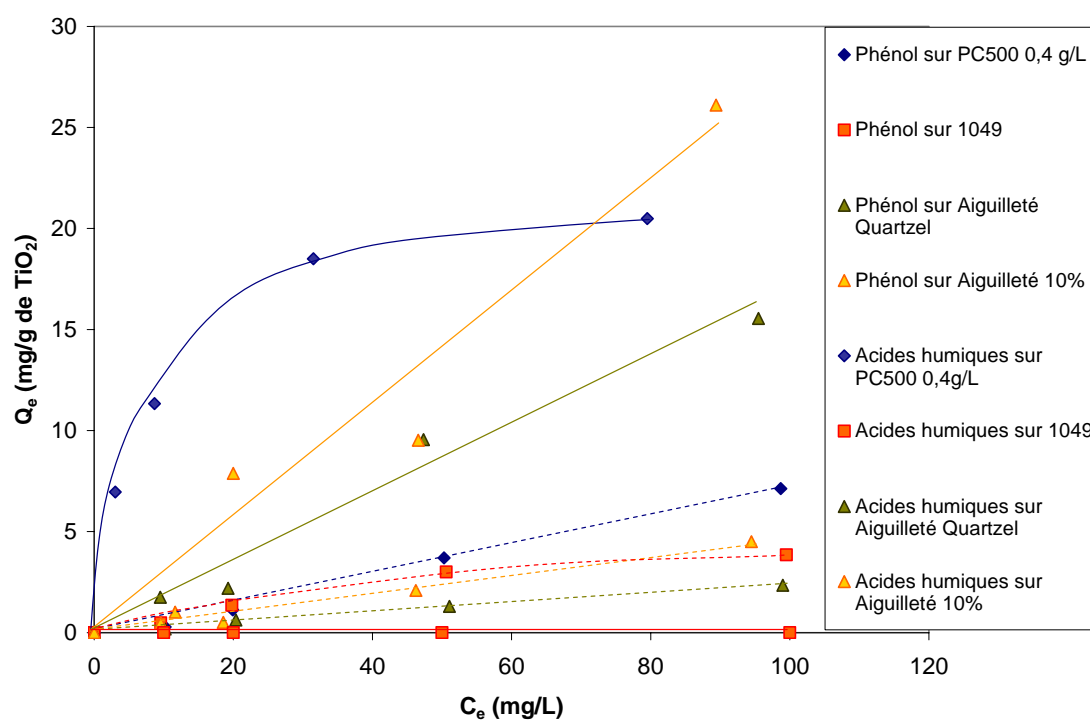


Figure 15 : Adsorption de phénol (courbes pointillées) et d'acides humiques (courbes pleines) sur les différents matériaux photocatalytiques à 20°C

Exception faite du 1049, la quantité de phénol adsorbée à l'équilibre sur les différents photocatalyseurs est toujours inférieure à la celle des acides humiques dans la gamme de

Chapitre 3

concentration étudiée. Les acides humiques s'adsorbent plus massivement sur TiO_2 que le phénol, comme le montre la comparaison des deux courbes bleues représentant les isothermes d'adsorption du phénol sur PC500 (en pointillés) et des acides humiques sur PC500 (ligne pleine). La présence d'un support non répulsif pour les acides humiques comme l'aiguilleté de silice confirme ce résultat.

Le 1049 fait exception car la répulsion électrostatique exercée par son support cellulosique enduit de liant silice inhibe l'adsorption d'acides humiques (courbes rouges) mais permet celle du phénol, neutre en solution au pH naturel de la solution.

En conclusion, l'adsorption des acides humiques est en général plus massive que celle du phénol sur les photocatalyseurs contenant TiO_2 si les supports de ces derniers n'exercent pas de répulsion électrostatique sur les acides humiques. En conséquence, dans l'optique d'un procédé industriel de traitement d'un effluent contenant un polluant aromatique et de la matière organique semblable aux acides humiques, l'adsorption de matière organique sur le catalyseur pourrait inhiber ses sites d'adsorption et entraver l'accès au catalyseur du composé aromatique. Pour vérifier cette hypothèse, l'adsorption combinée de phénol et d'acides humiques a été étudiée sur les différents photocatalyseurs utilisés dans ce travail.

4. Adsorption combinée d'acides humiques et de phénol sur divers matériaux photocatalytiques

L'adsorption combinée d'acides humiques et de phénol a été effectuée sur les différents photocatalyseurs étudiés. Il a été montré que les quantités d'acides humiques adsorbées à l'équilibre sur TiO_2 étaient plus importantes que les quantités de phénol adsorbées à l'équilibre. Les acides humiques pourraient donc empêcher l'adsorption de phénol en occupant les sites d'adsorption de TiO_2 . Cette compétition d'adsorption pourrait masquer la surface du catalyseur au polluant modèle, ce qui inhiberait sa dégradation photocatalytique. Pour tenter d'approcher au laboratoire le comportement d'un effluent réel, il est intéressant d'étudier l'adsorption d'un mélange permettant de comprendre :

Chapitre 3

- l'influence du perturbateur sur l'adsorption du polluant modèle.
- l'influence du polluant sur l'adsorption du perturbateur.

Les cinétiques obtenues lors de l'adsorption compétitive de phénol et d'acides humiques sur deux photocatalyseurs, PC500 et aiguilleté de silice ont donc été décrites. Nous avons d'abord pu constater que l'introduction de phénol dans un système [TiO₂ / AH] ne modifiait pas le comportement des AH. La présence de phénol dans la gamme de concentration [0-50] mg/L ne modifie pas l'adsorption des acides humiques sur TiO₂.

L'influence des acides humiques lors de l'adsorption de phénol sur aiguilleté de silice et PC500 a aussi été étudiée. La Figure 16 décrit l'adsorption du phénol sur les catalyseurs, seul ou en présence d'acides humiques. Une expérience a également été réalisée en mélangeant phénol et acides humiques sans catalyseur. Les concentrations choisies sont de 20mg/L pour le phénol, et de 50mg/L pour les acides humiques. Les concentrations en phénol et en AH sont mesurées par spectroscopie UV-visible.

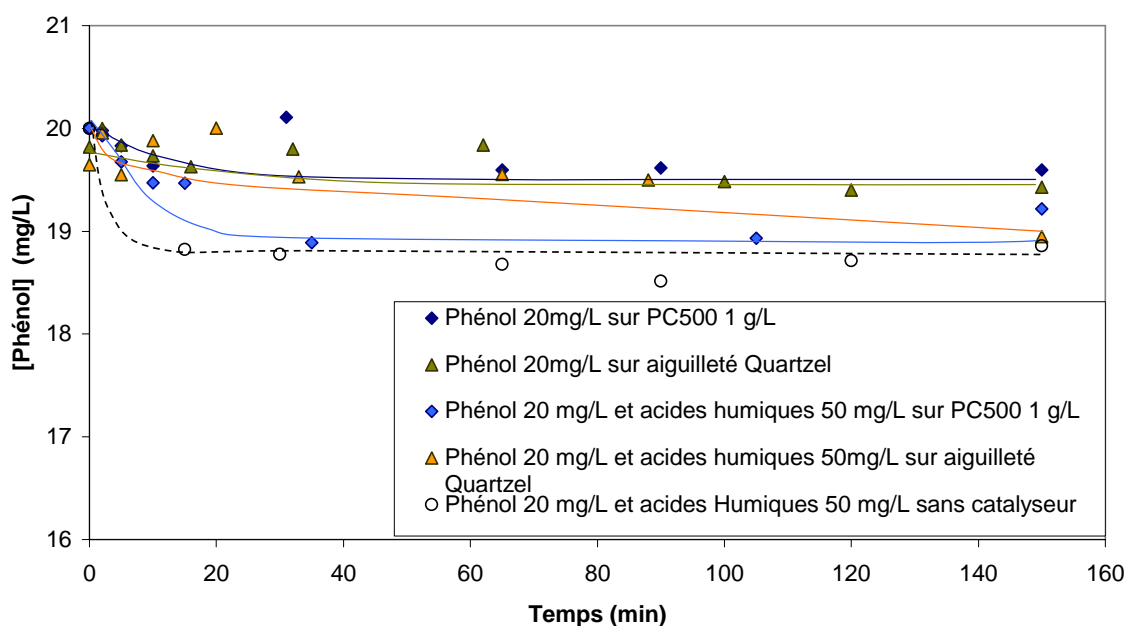


Figure 16 : adsorption simultanée de phénol 20mg/L et d'acides humiques 50mg/L sur PC500 et aiguilleté de silice.

La présence d'acides humiques a tendance à augmenter la quantité de phénol adsorbée sur PC500 (courbes bleu foncé et bleu clair) et sur aiguilleté de silice. Mais cet effet semble en réalité

être lié à une adsorption directe du phénol à la surface des acides humiques, qui jouent alors le rôle de complexant (voir Figure 16, courbe noire pointillée). Les quantités adsorbées à l'équilibre lors des différentes expériences sont fournies par le Tableau 16.

Catalyseur	PC500 1g/L	Aiguilleté Quartzel	PC500 1g/L et acides humiques 50 mg/L	Aiguilleté Quartzel et acides humiques 50 mg/L	Acides humiques 50 mg/L seuls
Quantité adsorbée (mg)	0,45	0,40	1	0,9	1,1

Tableau 16 : quantités de phénol adsorbées à la surface du PC500 et de l'aiguilleté en présence ou non d'acides humiques.

Environ 5 à 6% du phénol est adsorbé à la surface des acides humiques. Un phénomène de ce type avait été rapporté par Enriquez et al.¹⁷³ avec les acides humiques et la quinoline, mais d'ampleur moins importante : environ 1,5 % de la quinoline s'adsorbait à la surface des acides humiques, dans des gammes de concentration initiale en quinoline et acides humiques comparables à celles choisies lors de ce travail.

Dans notre cas, la quantité de phénol adsorbé en présence ou en l'absence de catalyseur est similaire, ce qui laisse supposer que le phénol est majoritairement complexé par les acides humiques et non adsorbé sur le catalyseur. Il est cependant possible que la présence d'acides humiques augmente aussi la part de phénol adsorbé sur le catalyseur et accessible à la photodégradation, mais nous n'avons pas prouvé ce phénomène.

5. Conclusions de l'étude d'adsorption

L'adsorption est la première étape du processus de dégradation photocatalytique d'une molécule organique à la surface de TiO₂. Sa compréhension permet d'expliquer le comportement de certains couples photocatalyseur/composé organique lors de la dégradation photocatalytique de ces derniers. Au cours de ce chapitre, plusieurs résultats ont été mis en évidence.

Chapitre 3

- Le phénol et les acides humiques s'adsorbent à la surface de TiO_2 .

- La température a une influence limitée sur les équilibres d'adsorption et les quantités de phénol adsorbées sur TiO_2 . Cette influence est nulle dans le cas des acides humiques.

- Dans le cas du phénol et dans la gamme de concentration étudiée, l'adsorption peut être modélisée de manière satisfaisante par les modèles de Langmuir et Freundlich. La modélisation de l'adsorption des acides humiques par ces modèles est possible dans certains cas. Le modèle de Langmuir ne s'applique pas dans le cas de l'adsorption d'acides humiques sur l'aiguilleté de silice 10 %.

- La quantité de phénol adsorbée à l'équilibre par gramme de TiO_2 est plus faible en règle générale que la quantité d'acides humiques adsorbés à l'équilibre. La solubilité des acides humiques est de l'ordre de 1 g/L à pH 6¹⁷⁵ et diminue avec le pH. Celle du phénol est de 90 g/L à 20°C et est peu dépendante du pH. Cette différence de solubilité peut expliquer la plus grande affinité des acides humiques avec la surface de TiO_2 .

- Il y a exception dans le cas de composés chargés négativement. Les acides humiques par exemple, sont repoussés par interaction électrostatique avec la surface du 1049, enduite de liant silice, chargée négativement elle aussi. D'une façon générale, lorsqu'un composé est partiellement ionisé ou porteur de fonctions chargées, il faut considérer les interactions électrostatiques qui peuvent avoir lieu entre TiO_2 et ce composé, ou le support de TiO_2 et ce composé. Elles sont fonction du pH de la solution à traiter, du PZC du matériau adsorbant et du ou des pKa du composé adsorbable.

- Dans le cas d'adsorption combinée d'acides humiques et de phénol, les acides humiques, qui sont de grosses molécules riches en fonctions oxygénées, peuvent complexer le phénol. Ils jouent le rôle d'adsorbant ou de piège pour le phénol.

Chapitre **4**

Comparaison de l'activité de différents photocatalyseurs sur la dégradation photocatalytique de phénol en présence ou non d'acides humiques

Le chapitre précédent a montré que les catalyseurs supportés 1049 et aiguilletés de silice avaient un comportement différent du catalyseur de référence PC500 face à l'adsorption du phénol. L'un des objectifs de ce travail est la caractérisation en terme d'efficacité de catalyseurs supportés en vue de leur utilisation dans un ou plusieurs réacteurs photocatalytiques pilotes.

Les mécanismes de dégradation photocatalytique du phénol ont été étudiés et en grande partie élucidés. Sobczynski et al.¹⁷⁶ proposent un mécanisme de photodégradation du phénol en présence de TiO₂ (anatase à 99,9%, Aldrich), donné par la Figure 1.

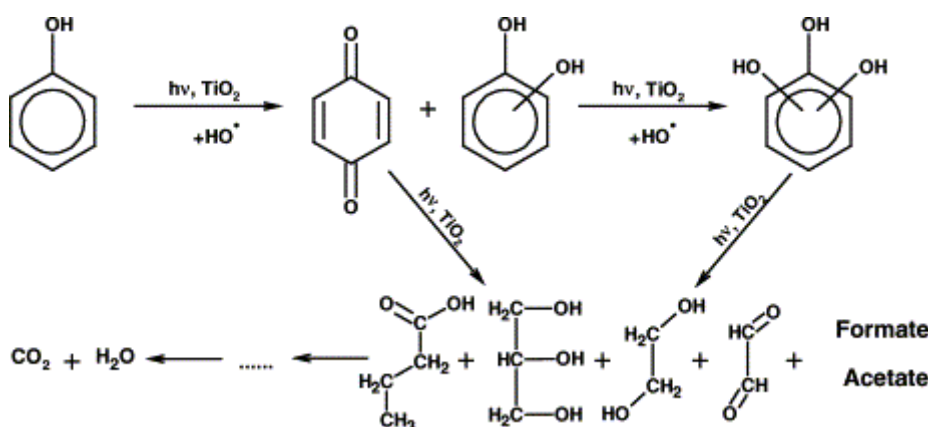


Figure 1 : mécanisme de dégradation photocatalytique du phénol sur TiO₂ en suspension (anatase à 99,9 %, Aldrich), d'après¹⁷⁶

D'autres schémas réactionnels¹⁷⁷⁻¹⁷⁹ prenant en compte d'autres intermédiaires, ont été proposés par différents auteurs. Sobczynski et al.¹⁷⁶ proposent un mécanisme de dégradation du phénol jusqu'à sa minéralisation (Figure 1). Les intermédiaires aromatiques détectés sont le cathéchol, l'hydroquinone, la p-benzoquinone et le résorcinol. Quatre acides aliphatiques ont aussi été identifiés en plus de la présence d'acides formique et acétique. Les auteurs n'ont pas recherché de composés polycycliques issus de la polymérisation d'intermédiaires aromatiques hydroxylés. En revanche, Peiró et al.¹⁷⁹ décrivent les premiers intermédiaires réactionnels aromatiques, obtenus lors de la dégradation du phénol à pH=3 avec TiO₂

Degussa P25. Parmi ces intermédiaires, analysés à un taux de conversion de 33%, figurent de nombreux composés aromatiques issus de l'attaque du phénol par les radicaux °OH : hydroquinone, benzoquinone, catéchol, mais aussi plusieurs composés bicycliques formés par polymérisation des intermédiaires aromatiques, rendue possible lorsque la concentration initiale en phénol est assez élevée (0,01 mol/L, soit environ 1000 ppm). Les acides carboxyliques, sous-produits secondaires issus de la dégradation des aromatiques, n'ont pas été recherchés. Alemany et al.¹⁷⁷ ont pour leur part effectué la dégradation photocatalytique du phénol en utilisant des microsphères de silice enduites de TiO₂. Les premiers intermédiaires détectés sont l'hydroquinone, la benzoquinone et l'acide maléique. Les sous-produits secondaires détectés après un temps de dégradation plus important sont l'acide acétique et l'acide formique.

Selon les auteurs, le nombre d'intermédiaires détectés et la complexité du mécanisme de dégradation proposé varient mais le schéma général reste le même : hydroxylation du phénol, formation d'hydroquinone, de benzoquinone et de catéchol, polymérisation possible pour former des polyaromatiques (si la concentration initiale est élevée), dégradations successives pour former des acides carboxyliques simples (maléique, acétique, formique) puis minéralisation en CO₂ et H₂O. Par contre, aucun des auteurs n'a évalué l'impact d'un changement de catalyseur sur le mécanisme réactionnel et les intermédiaires formés.

Le but de ce chapitre est la détermination des cinétiques et des mécanismes de dégradation du phénol induits par l'utilisation de différents catalyseurs supportés. Si leur efficacité est suffisante par rapport au catalyseur en poudre de référence, leur utilisation en pilote préindustriel pourra être envisagée. D'abord, les catalyseurs supportés ont été comparés au PC500 en terme de cinétiques de dégradation et/ou de minéralisation de solutions de différentes concentrations initiales en phénol, dans le réacteur Batch 1L. Dans certains cas, les intermédiaires réactionnels et les mécanismes de dégradation ont été décrits et comparés. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la dégradation du phénol choisi polluant modèle en présence de perturbateurs organiques du procédé photocatalytique, les acides humiques.

1 Dégradation photocatalytique du phénol par trois catalyseurs commerciaux : effet du support

1.1 Comparaison des efficacités photocatalytiques

Il est important de déterminer si le fait de déposer TiO_2 sur un support change son comportement photocatalytique. C'est envisageable, car il a été montré lors de l'adsorption que le comportement était modifié par des effets liés à l'obstruction des sites par le liant silice (chapitre 3, 1.6) ou à des effets électrostatiques dans le cas de composés non neutres en solution à pH environ égal à 7 (chapitre 3, 2.3). Ce n'est pas le cas du phénol ou de ses premiers intermédiaires de dégradation que sont l'hydroquinone, la benzoquinone ou le catéchol. Cependant, certains sous-produits de dégradation comme les acides carboxyliques issus de dégradations successives des molécules initiales pourraient être sujets à ce type d'interaction. Pour déterminer l'impact du support sur les cinétiques de dégradation, des solutions de phénol ont été traitées dans le réacteur 1L avec le PC 500 à 0,4g/L et avec deux catalyseurs supportés, le 1049 et l'aiguilleté 10%. Ces catalyseurs mettent en jeu une quantité égale de TiO_2 : 0,4 grammes par litre de solution traitée. Les cinétiques de dégradation obtenues sont représentées sur la Figure 2. Les incertitudes sur les mesures de concentration et les valeurs des vitesses de dégradation initiales sont données en annexe 5.

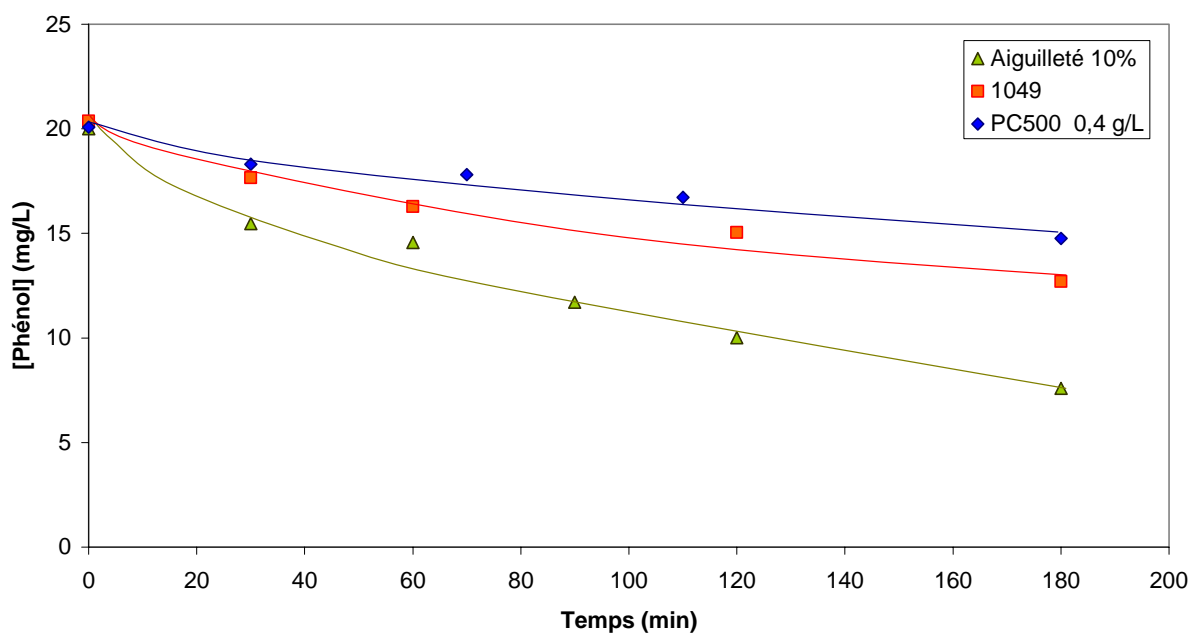


Figure 2 : Dégradation du phénol par différents catalyseurs mettant tous en jeu 0,4g de TiO_2 dans le réacteur 1L.

Le Tableau 1 récapitule les valeurs des vitesses moyennes de dégradation calculées sur 180 minutes pour ces trois catalyseurs.

Type de catalyseur	Masse de catalyseur (g)	Pourcentage massique de TiO ₂ (%)	Masse de TiO ₂ (g)	Vitesse moyenne de dégradation du phénol calculée sur 180 min (mg/L/min)
Aiguilleté 10%	4,05	10	0,4	0,071
1049	2,08	20	0,4	0,043
PC500	0,4	100	0,4	0,030

Tableau 1 : Vitesses moyennes de dégradation du phénol a concentration initiale 20 mg/L par différents catalyseurs dans le réacteur 1L.

Les vitesses de dégradation calculées sur ces trois catalyseurs mettant en jeu 0,4 g de TiO₂ sont plus importantes sur Aiguilleté 10% et sur 1049 que sur le catalyseur PC500 en suspension.

Un résultat similaire a déjà été constaté par Lhomme et al.¹⁸⁰ lors de la dégradation d'un pesticide aromatique, le chlortoluron. Il a attribué ce résultat à un effet d'écran moins fort dans le cas de catalyseurs supportés que dans le cas d'une suspension de TiO₂.

Cependant, l'étude d'adsorption menée au chapitre précédent nous a conduit à formuler une autre hypothèse. La présence d'un support pourrait aussi induire des interactions différentes entre TiO₂, le phénol et les sous-produits de dégradation, notamment dans le cas de composés chargés négativement à pH 6 comme les acides carboxyliques qui apparaissent dans tous les mécanismes de dégradation photocatalytique du phénol. Des interactions de surface composé/TiO₂ différentes pourraient conduire à un mécanisme de dégradation modifié et donc à une cinétique différente. Cette seconde hypothèse fait l'objet du paragraphe suivant.

1.2 Comparaison des mécanismes

Pour comprendre pourquoi les catalyseurs supportés sont plus efficaces à masse de TiO₂ équivalente que le PC500 en suspension, les premiers intermédiaires réactionnels et le carbone organique total ont été mesurés lors de la dégradation photocatalytique du phénol par le PC500 à 0,4 g/L, le 1049 et l'aiguilleté 10%. Les concentrations en phénol, en carbone

organique total et en hydroquinone, benzoquinone et catéchol ont été converties en équivalent carbone.

Le phénol a une masse molaire de 94 g/mol et contient 6 atomes de carbone, soit 72 g de carbone par mol. Le phénol est donc constitué à 76% de carbone. 1 g/L de phénol représentera donc 0,76 g/L de carbone si l'on donne sa concentration en équivalent carbone. Ceci permet de faire figurer sur une même figure les concentrations en phénol, carbone organique total et en intermédiaires réactionnels, toutes données en équivalent carbone.

La Figure 3 représente ainsi l'évolution des concentrations en phénol, carbone organique total (COT), sous-produits de dégradation mesurés et sous-produits de dégradation non identifiés lors de la dégradation du phénol par le PC500 0,4 g/L. Les sous-produits mesurés sont la somme des concentrations en hydroquinone, benzoquinone et catéchol mesurées par HPLC. Les sous-produits inconnus sont obtenus en soustrayant à un temps t les concentrations en phénol et en sous-produits mesurés à la concentration en COT. La Figure 4 et la Figure 5 décrivent les mêmes cinétiques obtenues avec le 1049 et l'aiguilleté 10 % respectivement.

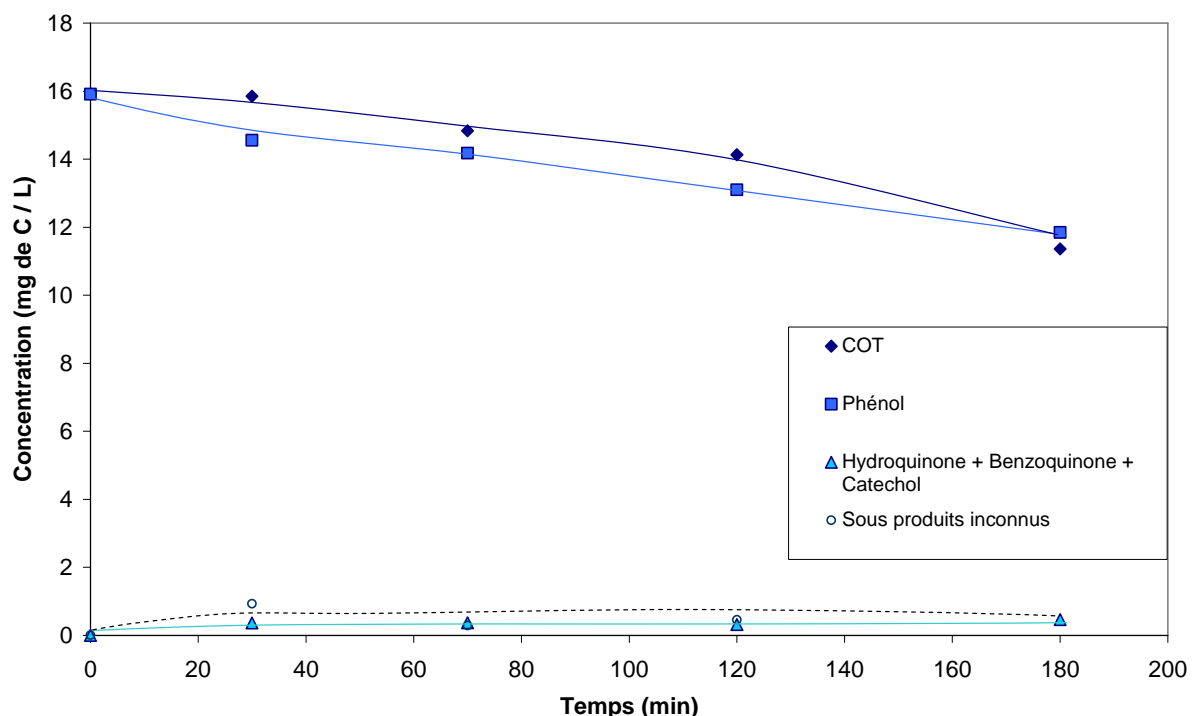


Figure 3 : Cinétiques de dégradation et minéralisation du phénol, d'apparition des intermédiaires détectés et des intermédiaires inconnus en présence de PC500 0,4 g/L dans le réacteur 1L. Toutes les concentrations sont données en milligrammes d'équivalent carbone par litre.

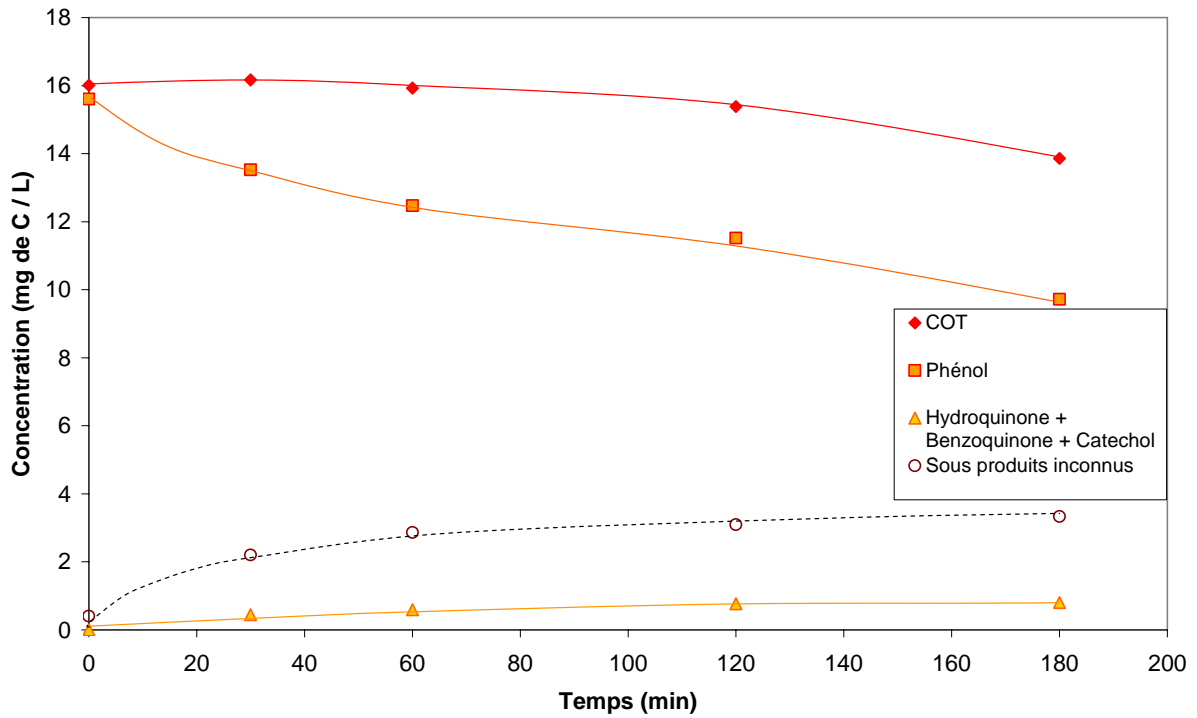


Figure 4 : Cinétiques de dégradation et minéralisation du phénol, d'apparition des intermédiaires détectés et des intermédiaires totaux sur 1049 dans le réacteur 1L. Toutes les concentrations sont données en milligrammes d'équivalent carbone par litre.

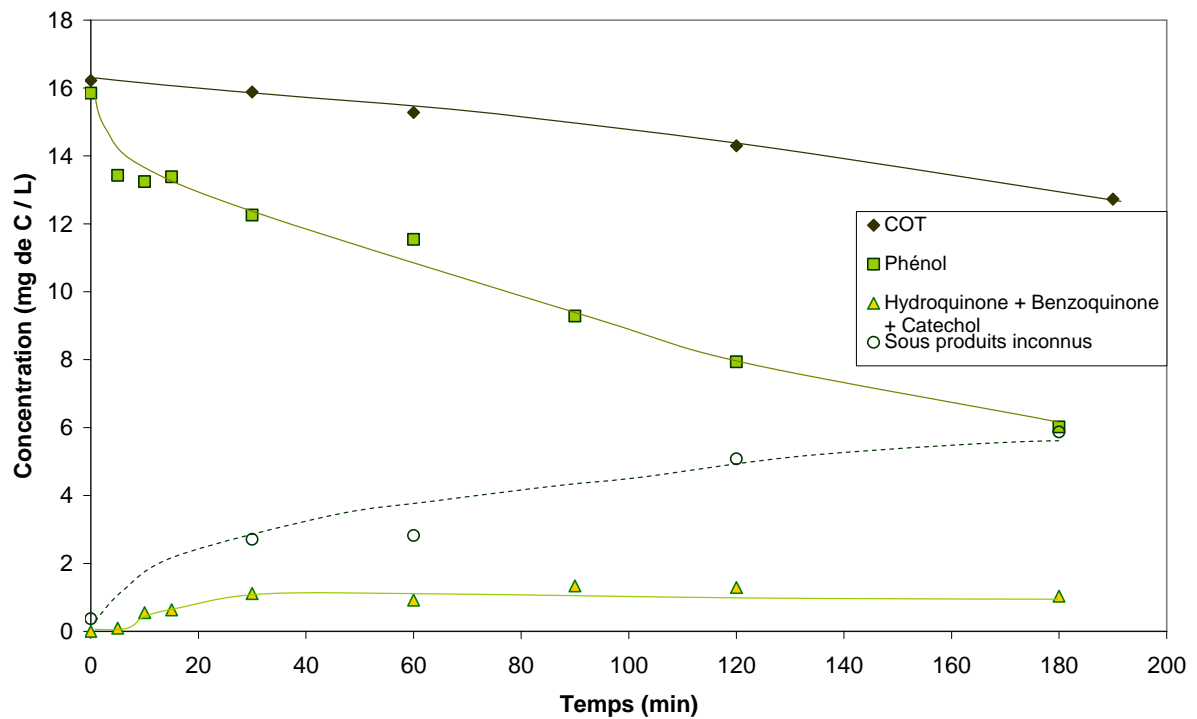


Figure 5 : Cinétiques de dégradation et de minéralisation du phénol, d'apparition des intermédiaires détectés et des intermédiaires totaux sur aiguilleté 10% dans le réacteur 1L. Toutes les concentrations sont données en milligrammes d'équivalent carbone par litre.

Les deux catalyseurs supportés 1049 et Aiguilleté 10 % dégradent le phénol plus rapidement que le PC500. En revanche, les vitesses de minéralisation sont plus lentes que les vitesses de dégradation du phénol pour ces deux catalyseurs. Il y a une génération importante d'intermédiaires réactionnels inconnus lors de l'utilisation de ces deux catalyseurs supportés. Les mécanismes réactionnels de dégradation photocatalytique du phénol décrits dans la littérature permettent de penser qu'il s'agit principalement d'acides carboxyliques.

Le PC500, à l'inverse, dégrade le phénol moins rapidement mais la vitesse de minéralisation est quasiment égale à la vitesse de dégradation. La génération d'intermédiaires réactionnels est très faible.

Il a été montré lors de l'étude d'adsorption que la présence du support pouvait jouer un rôle légèrement défavorable pour l'adsorption de composés organiques neutres en solution à $\text{pH} \approx 6$ comme le phénol et ses premiers sous-produits de dégradation hydroquinone, benzoquinone, catéchol, etc. Un effet beaucoup plus important a aussi été mis en évidence dans le cas de composés chargés négativement comme les acides humiques (voir Chapitre 3, 2.3). Certains acides carboxyliques sont connus comme étant des sous-produits de dégradation du phénol (acides acétique et formique principalement) et pourraient, en fonction de leur pKa, être en solution à $\text{pH} \approx 6$ sous leur forme dissociée $\text{A}^- + \text{H}^+$. Dans cette hypothèse, ils seraient exposés, comme les acides humiques, à des répulsions électrostatiques exercées par les supports contenant de la silice. Le Tableau 2 récapitule les trois acides les plus fréquemment cités comme sous-produits réactionnels de la dégradation photocatalytique du phénol ainsi que les valeurs de leurs pKa respectifs.

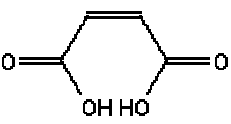
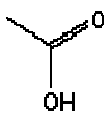

Acide	Formule développée	pKa
Acide maléique		pKa ₁ : 1,89 pKa ₂ : 6,83
Acide Acétique		4,76
Acide Formique		3,74

Tableau 2 : Principaux acides carboxyliques issus de la dégradation photocatalytique du phénol

Le Tableau 2 montre que les trois principaux acides carboxyliques issus de la dégradation photocatalytique du phénol sont chargés négativement à $\text{pH} \approx 6$, comme la surface de SiO_2 dont le pK_a est de l'ordre de 2. Ces acides à chaîne courte seront donc probablement plus difficilement adsorbés sur les catalyseurs supportés car repoussés de la surface par interaction électrostatique.

Lorsque le phénol est adsorbé sur un catalyseur supporté, il est dégradé sous l'action du catalyseur en hydroquinone/benzoquinone/catéchol, qui subissent ensuite une ouverture du cycle pour former des acides carboxyliques. Il y aura répulsion électrostatique entre la surface contenant de la silice et l'acide sous forme dissociée et répulsion. Le site réactionnel est alors prêt à dégrader une nouvelle molécule de phénol, mais le processus de minéralisation n'est pas mené à son terme. La vitesse de dégradation du phénol est donc supérieure à la vitesse de minéralisation.

Sur PC500 en revanche, la surface est majoritairement neutre au pH expérimental et les molécules de phénol peuvent rester adsorbées en surface du catalyseur jusqu'à leur minéralisation. Cela explique que la vitesse de minéralisation soit très proche de la vitesse de dégradation du phénol, avec très peu d'intermédiaires réactionnels libérés en solution. Il est probable que la différence de mécanisme réactionnel s'explique par cette différence d'affinité d'adsorption qui existe entre les catalyseurs supportés et le PC500 en suspension.

On peut schématiser le mécanisme minéralisation photocatalytique du phénol de la manière suivante :



Dans le cas du PC500 en suspension, les molécules de phénol sont adsorbées sur TiO_2 et subissent l'attaque des radicaux hydroxyles générés par TiO_2 . La molécule de phénol initiale s'hydroxyle, s'oxyde, mais reste adsorbée jusqu'à sa minéralisation finale en CO_2 et H_2O . Il n'y a quasiment pas de génération d'intermédiaires. On est dans le cas où $k_1 \approx k_2$. La vitesse de dégradation du phénol est proche de la vitesse de minéralisation.

Dans le cas des catalyseurs supportés, les molécules de phénol s'adsorbent sur TiO_2 présent à la surface, subissent l'attaque d'un radical hydroxyle et les premiers sous-produits sont formés : hydroquinone, catéchol puis acides carboxyliques chargés négativement. Il est possible que le support (aiguilleté) ou le liant (média 1049) silicique chargé négativement entraîne la répulsion électrostatique des acides ainsi formés qui se désorbent vers la couche limite et la solution sans avoir subi toutes les dégradations successives menant à la minéralisation complète. On est ici dans le cas où $k_1 \gg k_2$. Le site d'adsorption est libéré plus rapidement pour dégrader une nouvelle molécule de phénol mais la minéralisation ne suit pas immédiatement la dégradation. La dégradation du phénol est par conséquent plus rapide que sur TiO_2 en suspension, avec une génération importante d'intermédiaires réactionnels et une vitesse de minéralisation inférieure à la vitesse de dégradation du phénol.

Au final, ces deux mécanismes conduisent à une cinétique de minéralisation du phénol similaire, comme l'indique la Figure 6. Elle est même légèrement plus rapide dans le cas du PC500 qui pourtant dégrade moins vite le phénol. Les vitesses moyennes de dégradation et de minéralisation du phénol sont regroupées dans le Tableau 3.

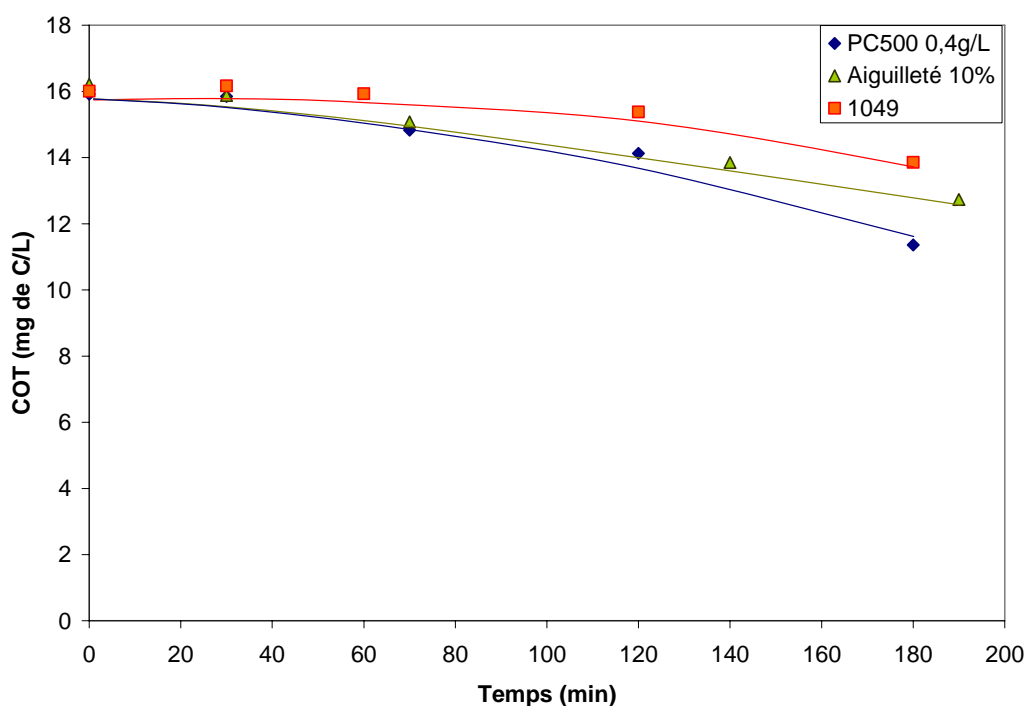


Figure 6 : Minéralisation du phénol par différents catalyseurs mettant tous en jeu 0,4g de TiO_2 dans le réacteur 1L.

Photocatalyseur	Vitesse moyenne de dégradation du phénol (mg/L /min)	Vitesse moyenne de minéralisation du phénol (mg de C/L/min)
PC 500, 0,4 g/L	0,030	0,025
1049	0,043	0,012
Aiguilleté 10 %	0,071	0,018

Tableau 3 : Vitesses moyennes de dégradation et de minéralisation du phénol par différents catalyseurs contenant 0,4g de TiO₂

Il y a apparition d'un pallier sur la courbe de minéralisation du phénol par 1049 et dans une moindre mesure sur celle obtenue avec l'aiguilleté 10%. Cela confirme que la minéralisation est « en retard » par rapport à la dégradation sur 1049 et aiguilleté. Sur PC500, elle semble commencer peu de temps après le début de l'irradiation.

Les différents matériaux utilisés dégradent le phénol suivant des mécanismes qui paraissent différents. La vitesse de dégradation de la molécule originale et de minéralisation du carbone organique contenu dans cette molécule et ses sous-produits de dégradation ne sont pas forcément linéairement reliées.

L'hypothèse, formulée par Lhomme et al.¹⁸⁰, d'effet d'écran moins fort dans le cas de catalyseurs supportés que dans le cas d'une suspension où TiO₂ est en excès peut alors être mise en doute. Herrmann a démontré l'existence d'une masse de catalyseur optimale en suspension en fonction des conditions expérimentales⁵⁰ permettant d'absorber tous les photons disponibles. En revanche on comprend mal comment la présence de TiO₂ en suspension excédentaire et non utilisée pour la dégradation du phénol pourrait diminuer la vitesse de dégradation. Il est probable que la dégradation moins rapide sur PC500 que sur médias supportés contenant de la silice est à mettre en relation avec la moindre affinité d'adsorption des sous-produits chargés, conduisant à la modification des mécanismes de dégradation décrite dans ce paragraphe.

Suivant le résultat escompté, dégradation ou minéralisation, il pourra être judicieux de choisir un catalyseur supporté ou en suspension. D'une manière générale, on peut tout de même constater que les catalyseurs supportés ont une efficacité photocatalytique proche de celle du catalyseur en suspension de référence pour la minéralisation du phénol.

1.3 Discussion et mise en relation des résultats avec l'étude d'adsorption

Afin de compléter cette étude comparative des différents matériaux photocatalytiques pour la dégradation du phénol, la modélisation de Langmuir-Hinshelwood a été effectuée pour chacun de ces médias. Pour mémoire, le modèle de Langmuir-Hinshelwood relie la vitesse initiale de dégradation à la concentration initiale par l'équation suivante :

$$V_0 = \frac{kK[C_0]}{1 + K[C_0]}$$

Avec :

- V_0 : vitesse de dégradation (mg/L/min/g de TiO_2)
- K : constante d'adsorption sur le support (L/mg)
- k : constante cinétique apparente (mg/L/min/g de TiO_2)

A partir des vitesses initiales de dégradation mesurées pour différentes concentrations initiales en phénol, les paramètres du modèle de Langmuir-Hinshelwood ont été calculés pour chacun des matériaux. Comme précédemment, chacun des matériaux supporte 0,4 g de TiO_2 . Les vitesses de dégradation initiales aux différentes concentrations ont tout de même été ramenées à la masse de TiO_2 supporté. Les valeurs de ces paramètres sont indiquées dans le Tableau 4.

Catalyseur	k (mg/L/min/g de TiO_2)	K (L/mg) (Constante de Langmuir-Hinshelwood)	K (L/mg) (Constante de Langmuir calculée d'après l'étude d'adsorption)	r (Coefficient de corrélation entre les données expérimentales et le modèle)
PC500 0,4 g/L	1,15	0,0030	0,0002	0,982
1049	1,51	0,0196	0,0121	0,990
Aiguilleté 10%	1,80	0,0250	0,0003	0,992

Tableau 4 : paramètres de Langmuir-Hinshelwood des différents médias photocatalytiques. Les paramètres sont ramenés à la masse de TiO_2 . Les cinétiques de dégradation ont été réalisées dans le réacteur 1L.

Les paramètres du modèle de Langmuir-Hinshelwood ont été utilisés pour calculer des couples (C_0, V_0) dans la gamme de concentration expérimentale, [0-100 mg/L] de phénol. Les courbes obtenues ainsi que les valeurs expérimentales ont été représentées sur la Figure 7.

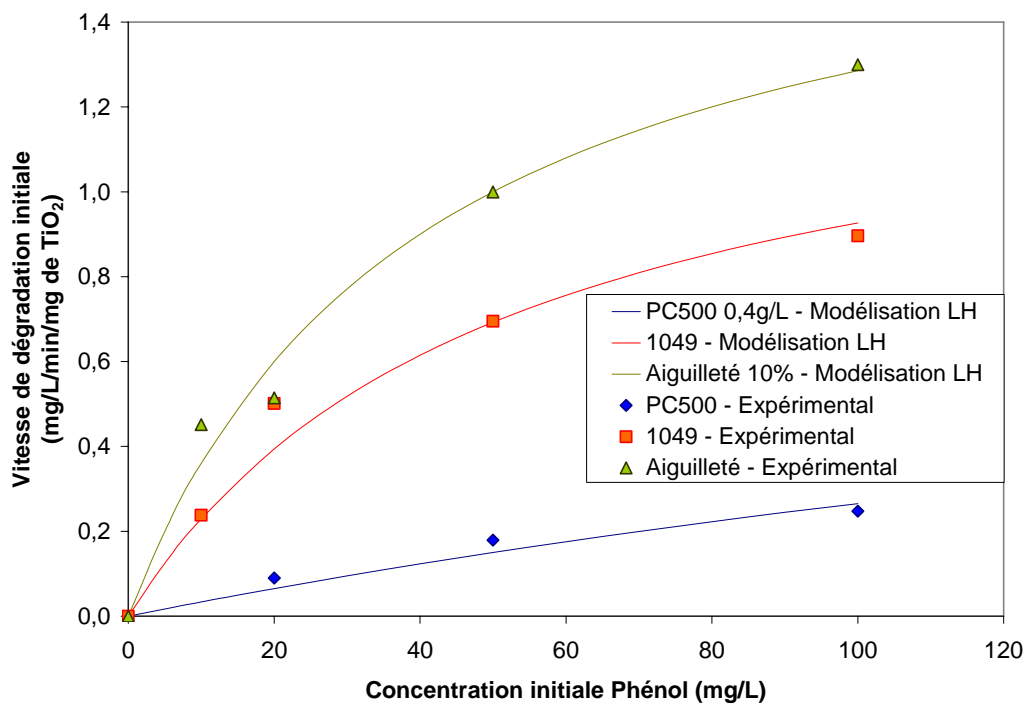


Figure 7 : Vitesse initiale de dégradation du phénol à différentes concentrations initiales par Aiguilleté 10%, 1049 et PC500 0,4g/L et modélisation de Langmuir-Hinshelwood. Les expériences ont été réalisées dans le réacteur de 1L.

Les coefficients de corrélation calculés entre les données expérimentales et le modèle sont relativement bons. On peut considérer que la dégradation suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood dans la gamme de concentration expérimentale pour les trois photocatalyseurs : la modélisation de Langmuir-Hinshelwood est globalement satisfaisante pour modéliser la dégradation du phénol par PC500, 1049 et Aiguilleté 10%.

Les constantes d'adsorption du modèle de LH sont différentes, parfois de plusieurs ordres de grandeur (aiguilleté 10%, PC500), de celles calculées lors de l'étude d'adsorption par le modèle de Langmuir. Le modèle de LH a pourtant parmi ses hypothèses de départ l'adsorption du composé à la surface du catalyseur selon le modèle de Langmuir.

Cette différence importante entre les constantes K des deux modèles (K_L et K_{LH}) a déjà été constatée par des auteurs dans le cas de l'acide cyanurique¹⁸¹ ou de la quinoline¹⁷³. Ce phénomène a été abordé et discuté pour des composés aromatiques faiblement adsorbés, comme le phénol dans notre cas, par Cunningham et al.¹⁸². Ces auteurs ont émis l'hypothèse que, si l'irradiation UV change de façon considérable la quantité de phénol adsorbée, c'est que la dégradation photocatalytique ne concerne pas seulement les molécules adsorbées en monocouche TiO_2 , mais également celles adsorbées dans les multicouches aqueuses à proximité de la surface de TiO_2 .

Certains effets de photoadsorption pourraient aussi être invoqués. Puzenat et al.¹⁸³ ont mis en évidence l'existence de phénomènes de photoadsorption et photodésorption de O_2 sur des échantillons de verre recouverts de nanoparticules de TiO_2 , fixées par liant silice/ TiO_2 plus ou moins riche en TiO_2 . Pour de hautes teneurs en TiO_2 dans le liant, le dioxygène est photoadsorbé sur les échantillons sous irradiation UV.

Il est possible que, dans le cas de PC500 et de l'aiguilleté, deux matériaux dont les surfaces sont très majoritairement constituées de TiO_2 (100% pour PC500, sol-gel de TiO_2 déposé en surface de manière assez uniforme pour aiguilleté, (voir la photo MEB, Chapitre 2, 2.3, Figure 4), le phénol soit photoadsorbé grâce à sa fonction oxygénée. Cela expliquerait l'augmentation importante de la constante K calculée sous irradiation dans le cas du modèle de LH et à l'obscurité pour le modèle de Langmuir.

Le 1049 est quant à lui recouvert d'un liant silice et de nanoparticules de PC500. La densité en grains de TiO_2 affleurant à sa surface est moindre à cause du liant. Il est donc moins concerné par ce phénomène. La constante K calculée par le modèle LH est supérieure à celle calculée par le modèle de Langmuir, mais reste du même ordre de grandeur. Ces effets ont été observés en phase gazeuse à basse pression mais pourraient expliquer en partie les différences constatées entre les constantes d'adsorption calculées dans le noir et sous irradiation. D'autres auteurs ont par ailleurs constaté une augmentation des constantes d'adsorption d'ions oxalate $C_2O_4^{2-}$ sur TiO_2 en présence d'UV¹⁸⁴.

2 Effet de la masse de TiO_2 déposée à la surface d'un catalyseur supporté

2.1 Comparaison des cinétiques de dégradation

La concentration de TiO_2 en suspension est un paramètre pouvant avoir une influence importante sur les cinétiques de dégradation photocatalytique. Cet effet a été décrit par Herrmann⁵⁰. Il a montré que la vitesse de dégradation augmentait avec la masse de TiO_2 jusqu'à atteindre un plateau comme indiqué par la Figure 8. La valeur de ce palier dépend des conditions expérimentales (concentration du composé à dégrader, intensité de l'irradiation, géométrie du réacteur, etc.)

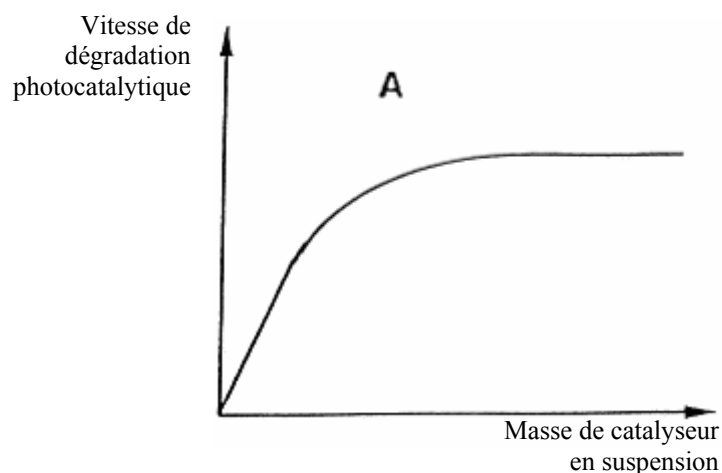


Figure 8 : influence de la masse de catalyseur en suspension sur la vitesse de dégradation photocatalytique, d'après Herrmann⁵⁰.

Afin de mieux comprendre l'influence de ce paramètre dans le cas d'un catalyseur supporté, des aiguilletés de silice de même surface, supportant différentes quantités de TiO_2 par unité de surface, ont été testés pour la dégradation photocatalytique du phénol. Les cinétiques de dégradations par aiguilleté 7% (7% de TiO_2 en masse), aiguilleté 10%, aiguilleté 15% et aiguilleté Quartzel (20% de TiO_2 en masse) sont représentées Figure 9.

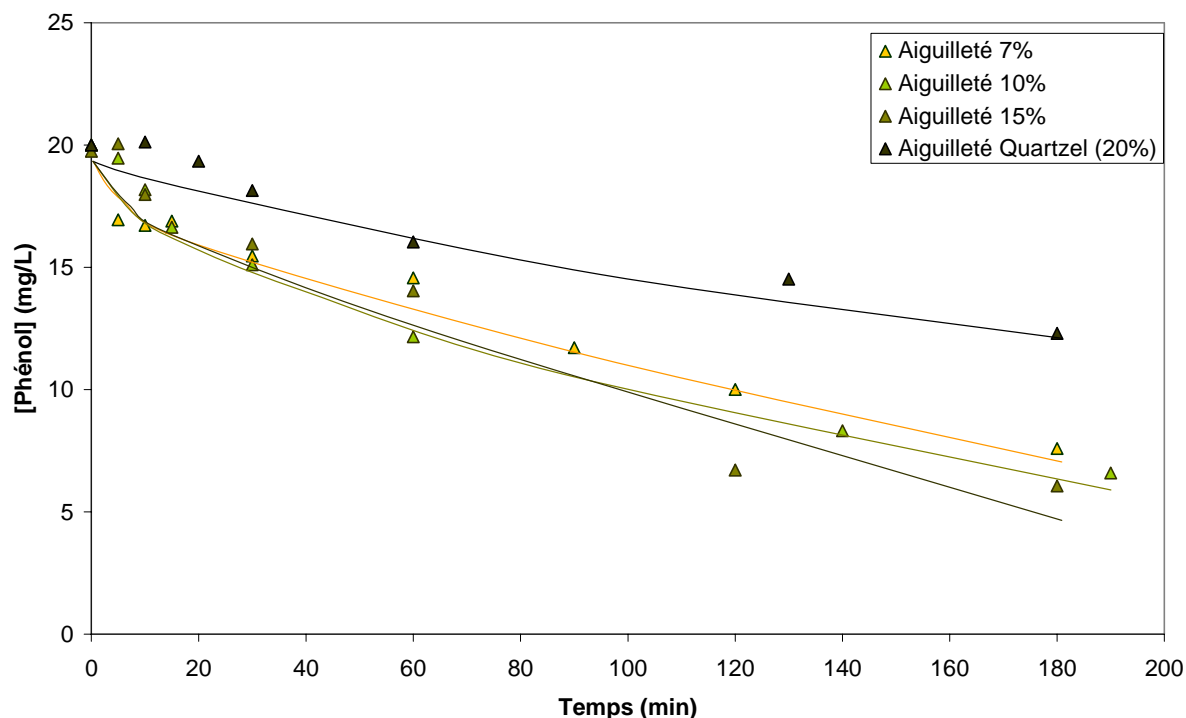


Figure 9 : Cinétiques de dégradation du phénol par des aiguilletés de silice supportant différentes masses de TiO₂ dans le réacteur 1L

Les comportements des aiguilletés 7%, 10% et 15% sont assez similaires pendant toute la durée de la dégradation. On note une dégradation du phénol moins rapide en présence d'aiguilleté Quartzel comportant 20% de sa masse en TiO₂. Le Tableau 5 ci-dessous regroupe les valeurs des vitesses moyennes de dégradation du phénol par les différents aiguilletés, calculées sur 180 minutes.

Echantillon	Masse de matériau (g)	Pourcentage massique de TiO ₂ (%)	Masse de TiO ₂ (g)	Vitesse moyenne de dégradation du phénol calculée sur 180 min (mg/L/min)
Aiguilleté 7%	6	7	0,42	0,071
Aiguilleté 10%	5,11	10	0,53	0,072
Aiguilleté 15%	4,18	15	0,63	0,076
Aiguilleté Quartzel (20%)	5,07	20	1,01	0,044

Tableau 5 : Vitesses moyennes de dégradation photocatalytique du phénol pour les différents aiguilletés de silice

On peut remarquer que les masses des échantillons peuvent varier de 20% alors que ces échantillons sont de même surface (220 cm^2). Il y a une différence de densité qui pourrait être liée au procédé de fabrication des échantillons. Pour les échantillons d'aiguilleté 7%, 10% et 15%, la masse de TiO_2 mise en œuvre est relativement proche. Il est donc normal de mesurer des vitesses de dégradation du même ordre de grandeur, avec un très léger avantage pour l'aiguilleté 15%. En revanche, l'aiguilleté 20% met en œuvre une plus grande quantité de TiO_2 , pour une vitesse de dégradation inférieure à celle mesurée sur les autres matériaux. Pour mettre en évidence ce phénomène, la vitesse de dégradation du phénol en fonction de la masse de TiO_2 présente sur les échantillons d'aiguilletés a été représentée sur la Figure 10.

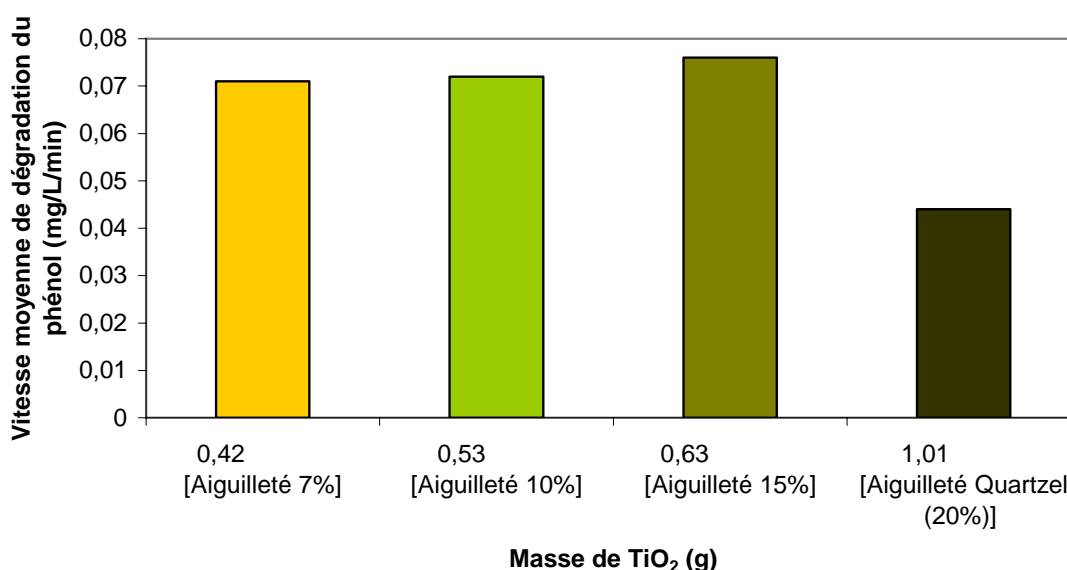


Figure 10 : Vitesse moyenne de dégradation du phénol en fonction du type d'aiguilleté et de la masse de TiO_2 supporté sur ces photocatalyseurs

La diminution de vitesse constatée sur le matériau le plus riche en TiO_2 est un résultat surprenant. Il est normal de voir la vitesse de dégradation augmenter avec la masse de TiO_2 jusqu'à une masse optimale, mais étonnant de constater que la cinétique de dégradation décroît pour l'aiguilleté Quartzel, supportant une quantité de TiO_2 égale à 20% de sa masse totale. Il est possible de formuler plusieurs hypothèses pour expliquer ce résultat :

- L'aiguilleté Quartzel ayant été fourni par Saint-Gobain un an avant les autres échantillons, le procédé de fabrication a pu évoluer pour produire des échantillons plus performants. Il pourrait y avoir une différence de confection entre ces échantillons.

- Le TiO_2 supporté sur aiguilleté Quartzel est présent en plus grande quantité, mais il n'est pas forcément plus accessible pour la dégradation du phénol. La présence d'une plus grande quantité de TiO_2 peut conduire à la formation d'agrégats de dioxyde de titane qui finalement ne développent pas une surface de contact TiO_2 -phénol plus importante que dans le cas d'échantillons moins chargés en TiO_2 .

Il est tout de même possible d'affirmer que les vitesses de dégradation mesurées sur ces quatre catalyseurs sont proches les unes des autres. La masse de TiO_2 supporté sur l'aiguilleté ne joue pas un rôle prépondérant dans les conditions expérimentales choisies.

Pour approfondir l'influence de la masse de TiO_2 supporté à la surface de l'aiguilleté de silice, les paramètres du modèle de LH ont été calculés pour l'aiguilleté 10% et l'aiguilleté 20%. Les valeurs de vitesse de dégradation initiale du phénol, expérimentales et modélisées, ont été représentées en fonction de la concentration initiale sur la Figure 11. Le calcul des coefficients n'a pas été effectué pour les autres aiguilletés faute d'échantillons suffisants pour réaliser les expériences nécessaires.

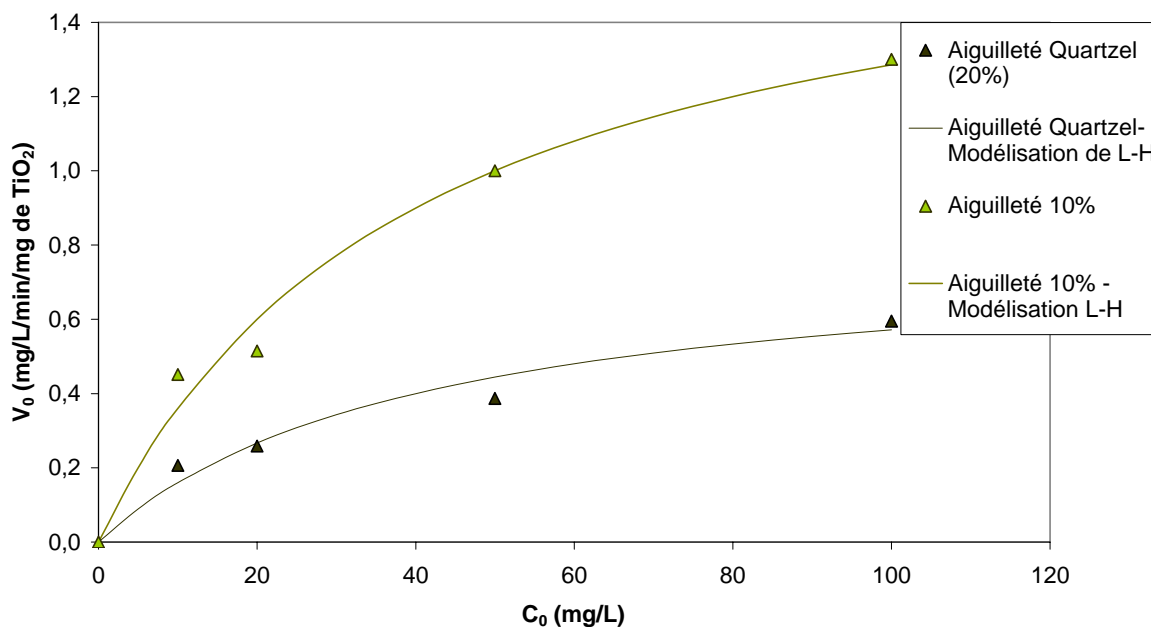


Figure 11 : Evolution des vitesses de dégradation initiales du phénol en fonction de la concentration initiale sur aiguilleté 10% et aiguilleté Quartzel dans le réacteur 1L - Données expérimentales et modélisation de LH

Les données expérimentales sont bien corrélées par le modèle de LH. Les vitesses de dégradation mesurées sur les deux catalyseurs sont similaires. Il est donc logique que la vitesse ramenée à la masse de TiO₂ soit deux fois plus élevée sur aiguilleté 10%, car la masse de TiO₂ est inférieure de moitié à celle supportée sur aiguilleté Quartzel. Les paramètres du modèle de Langmuir-Hinshelwood ayant servi à bâtir ces représentations graphiques sont donnés par le Tableau 6 ci-dessous.

Catalyseur	k (mg/L/min/g de TiO ₂)	K (L/mg)	K (L/mg) (calculé d'après l'étude d'adsorption)	r (Coefficient de corrélacion entre les données expérimentales et le modèle)
Aiguilleté Quartzel	0,8	0,025	0,012	0,98
Aiguilleté 10%	1,8	0,025	0,0003	0,99

Tableau 6 : paramètres de Langmuir-Hinshelwood des différents aiguilletés 10% et Quartzel. Les paramètres sont ramenés à la masse de TiO₂. Les cinétiques de dégradation ont été réalisées dans le réacteur 1L

On constate que, si la constante d'adsorption est égale pour les deux catalyseurs, la constante cinétique k, en revanche, est bien plus élevée dans le cas de l'aiguilleté 10%. La constante cinétique k calculée avec l'aiguilleté Quartzel est égale à 45% de celle obtenue avec l'aiguilleté 10%. En effet, la quantité de TiO₂ mis en oeuvre sur l'aiguilleté Quartzel est double pour un résultat cinétique semblable et même légèrement inférieure. Cela confirme que dans nos conditions expérimentales, TiO₂ est en excès sur l'aiguilleté Quartzel.

2.2 Discussion

Si l'influence de la masse de TiO₂ en suspension sur la cinétique de traitement d'une solution organique avait déjà été mise en évidence, ce paramètre a ici été étudié dans le cas d'un catalyseur supporté sur aiguilleté de silice.

Dans nos conditions expérimentales, il apparaît que la masse de TiO₂ supportée à la surface de l'aiguilleté de silice commercial Quartzel est excessive : les vitesses de dégradation du phénol obtenues avec des substrats identiques mais moins riches en TiO₂ ont été plus importantes. Dans nos conditions, les aiguilletés 7%, 10% et 15 % ont donné des résultats proches en matière de dégradation photocatalytique du phénol, avec un optimal à 15% pour la

vitesse moyenne de dégradation en 180 minutes. Il est cependant possible qu'en exposant les catalyseurs à une autre gamme de concentrations en polluant ou à une irradiation de puissance différente, l'optimal ait été différent. En suspension, la masse optimale de PC 500 a été montrée inférieure à 0,2 g/L, ce qui correspond à la masse de TiO₂ fixée sur les échantillons d'aiguilleté 10%.

La modélisation de Langmuir-Hinshelwood s'est révélée appropriée pour modéliser les données cinétiques expérimentales. A toutes les concentrations de la gamme [0-100 mg/L] l'aiguilleté 10% a été au moins aussi efficace que l'aiguilleté Quartzel, tout en mettant en œuvre deux fois moins de TiO₂. La constante d'adsorption calculée par le modèle de LH est identique sur ces deux aiguilletés, par contre la constante cinétique calculée sur aiguilleté 10% représente plus du double de celle de l'aiguilleté Quartzel, ce qui indique un matériau plus adapté à nos conditions expérimentales (irradiation, concentration, réacteur).

Lors de la conception de médias photocatalytiques, il pourra être intéressant d'adapter la masse de TiO₂ supporté à la surface des matériaux en fonction de la charge organique à traiter, de la puissance de l'éclairage, de la géométrie du réacteur photocatalytique.

3 Effet d'un perturbateur organique modèle sur la dégradation du phénol

Les acides humiques (AH) sont de « grosses » molécules organiques aromatiques responsables de la coloration brun/jaune de certaines eaux naturelles. Ils représentent une fraction importante de la matière organique dissoute dans les rivières ou dans certains effluents comme les lixiviats de décharge. Ils ont un rôle de photosensibilisateurs dans de nombreux processus photochimiques naturels et modifient la biodisponibilité de certains polluants en servant d'adsorbants ou de complexants naturels. Leur abondance dans les eaux naturelles et leur importance dans les processus chimiques qui s'y déroulent nous a conduit à étudier leurs interactions avec le polluant-cible phénol lors de sa dégradation photocatalytique.

Il a été montré au chapitre 3 que la présence d'acides humiques en solution entraînait une adsorption plus importante du phénol. Cet effet a été expliqué par l'adsorption du phénol à la surface de ces molécules organiques de grande taille. La dégradation du phénol par les

catalyseurs étudiés pourrait donc être modifiée par la présence de matière organique en solution. L'impact des acides humiques a donc été étudié sur le catalyseur de référence PC500 puis sur les catalyseurs supportés commerciaux, aiguilleté de silice Quartzel et média 1049.

3.1 Dégradation du phénol par PC500 en présence d'acides humiques

3.1.1 Effet de la masse d'acides humiques

La littérature mentionne un effet défavorable des acides humiques dissouts sur la photodégradation en présence de TiO_2 de composés organiques en solution aqueuse : 2,4,6 trinitrotoluène¹⁸⁵, du tétrachloroéthylène¹⁸⁶ ou quinoline¹⁷³. L'effet inhibiteur des acides humiques sur la dégradation du phénol n'a été décrit qu'une seule fois¹⁸⁷ dans la littérature à notre connaissance.

D'autres auteurs^{188,189}, en revanche, ont prouvé que les acides humiques dissouts pouvaient jouer le rôle de photosensibilisateur dans le domaine du visible pour TiO_2 et induire des transferts électroniques entre acides humiques et TiO_2 favorables à l'action oxydante de TiO_2 . Pour évaluer dans nos conditions expérimentales les interactions entre TiO_2 , acides humiques et phénol, la dégradation du phénol à 20 mg/L en présence de différentes concentrations d'acides humiques a été effectuée dans le réacteur batch 1L. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 12.

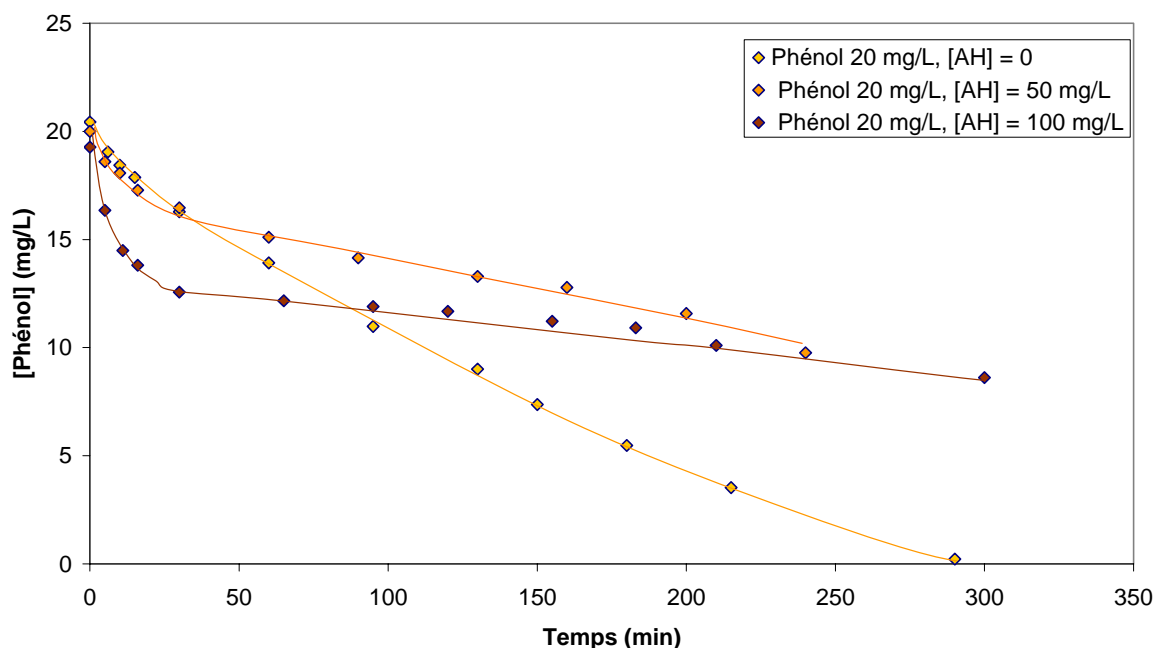


Figure 12 : Dégradation du phénol par PC500 1g/L en présence de différentes concentrations d'acides humiques dans le réacteur de 1L.

L'allure des cinétiques de dégradation du phénol sur PC500 est modifiée en présence d'acides humiques. Il y apparition claire de deux régimes de dégradation distincts. Durant la première demi-heure, la vitesse de dégradation en présence d'acides humiques est égale ou supérieure à celle mesurée en l'absence d'AH. Ensuite, la dégradation se poursuit à une vitesse courante très réduite et constante. Les vitesses de dégradation initiales et courantes (calculées à partir de 30 minutes de dégradation) ont été rassemblées dans le Tableau 7.

Concentration en AH (mg/L)	0	50	100
V_0 (mg/L/min)	0,138	0,135	0,224
$V_{courante}$ (mg/L/min)	0,083	0,026	0,010

Tableau 7 : Vitesses initiales et moyennes de dégradation du phénol par PC500 1g/L en présence de différentes concentrations d'acides humiques dans le réacteur de 1L.

Après 6 heures de dégradation, 100% du phénol a été dégradé en présence de TiO_2 et en l'absence d'acides humiques dans nos conditions expérimentales.

Les acides humiques à une concentration de 50 mg/L n'ont pas d'effet important sur la vitesse de photodégradation du phénol pendant 30 minutes. Il est possible que l'effet de photosensibilisation de TiO_2 dans le visible par les acides humiques compense le déficit d'irradiation de la surface de TiO_2 lié à la présence d'acides humiques (effet d'écran). La

vitesse de dégradation devient ensuite inférieure à celle observée en l'absence d'acides humiques. Au bout de 30 minutes environ, la photodégradation des acides humiques entraîne la formation de sous-produits difficilement photodégradables^{191,192}, de structure proche de celle des acides humiques, qui viennent s'adsorber assez fortement à la surface de TiO_2 . Cela peut expliquer l'inflexion que l'on peut observer sur la courbe obtenue à 50 mg /L d'AH entre 30 et 90 minutes. Ensuite la dégradation est plus lente car le catalyseur est possiblement partiellement « empoisonné » ou encrassé.

En présence d'une concentration initiale en acides humiques plus importante (100mg/L), la vitesse initiale de dégradation du phénol par PC500 est augmentée : elle double quasiment. Cela pourrait être dû à la photosensibilisation de TiO_2 dans le visible par les acides humiques. Cet effet a été expliqué par l'apparition de transferts électroniques photo-induits entre TiO_2 et les acides humiques, décrits par la Figure 13 ci-dessous.

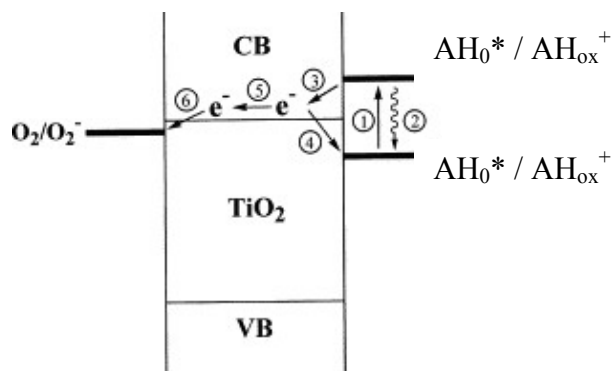


Figure 13 : Transferts électroniques photo-induits entre acides humiques et TiO_2 (d'après¹⁸⁸)

AH_0 désigne les molécules d'acides humiques dans leur état fondamental, AH^* les molécules d'acides humiques dont un ou plusieurs électrons sont photoexcités, AH_{ox}^+ désigne l'oxydant du couple redox formé par une molécule d'acides humiques oxydante et une molécule d'acide humiques réductrice (les acides humiques peuvent avoir les deux caractères, accepteurs ou donateurs d'électrons). Le procédé de photosensibilisation de TiO_2 se déroule selon les étapes suivantes.

- (1) Excitation des AH par absorption d'un photon dans le domaine du visible
- (2) Recombinaison possible électron-trou par la molécule d'acide humique
- (3) Transfert d'un électron vers la bande de conduction de TiO_2
- (4) Transfert inverse possible de l'électron vers la molécule d'acide humique AH_{ox}^+ qui joue alors le rôle d'oxydant (accepteur d'électron)
- (5) Migration de l'électron dans la bande de conduction de TiO_2
- (6) Formation d'ions radicalaires $\text{O}_2^{\bullet-}$ par transfert électronique sur O_2 adsorbé sur TiO_2

La lampe HPK 125W Philips utilisée possède plusieurs raies d'émission dans le domaine du visible comme l'indique la Figure 14.

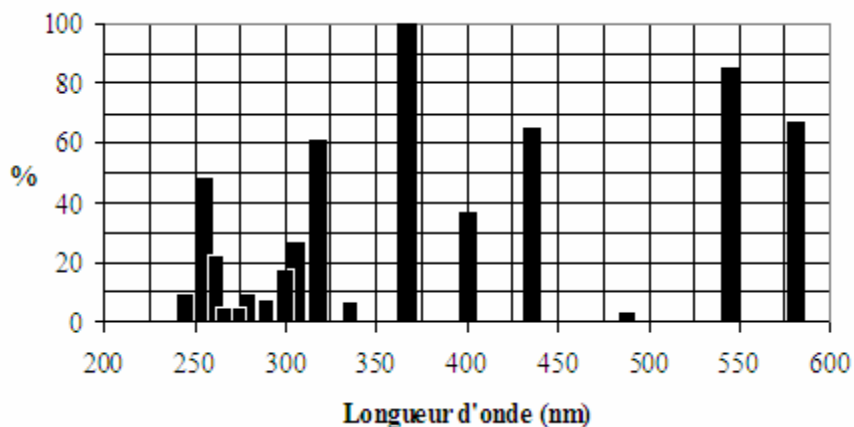


Figure 14 : spectre d'émission de la lampe HPK 125W Philips. Les intensités des pics sont données en pourcentage de la valeur du pic de plus forte intensité, situé à 365 nm.

En l'absence d'acides humiques, seuls les photons de longueur d'onde inférieure à 380 nm sont absorbables par TiO_2 pour induire des réactions photocatalytiques. Tous les photons émis dans le domaine du visible ne sont pas utilisés par le catalyseur. La présence d'acides humiques permet l'utilisation d'une partie des photons visibles pour induire des transferts d'électrons des acides humiques adsorbés vers TiO_2 et permet donc une activité photocatalytique de TiO_2 . C'est ce mécanisme qui peut expliquer l'augmentation de la vitesse de dégradation initiale du phénol en présence de 100 mg/L d'acides humiques.

Dans notre cas, il a été montré qu'en l'absence de TiO_2 , il n'y a pas de dégradation du phénol par les acides humiques. Il ne se produit que de la photocatalyse photosensibilisée par les acides humiques et pas de photolyse photosensibilisée par les acides humiques.

Cependant les acides humiques ont aussi des effets négatifs pour la dégradation photocatalytique du phénol par TiO_2 en suspension. Ils sont au nombre de trois.

1. Compétition d'adsorption entre les molécules de phénol et d'acides humiques.

L'étude d'adsorption a en effet montré que les acides humiques s'adsorbaient plus massivement à la surface de TiO_2 que le phénol au pH de notre étude (≈ 7). De plus, la

quantité de phénol adsorbée sur les acides humiques sans catalyseur est égale à la quantité de phénol adsorbée en présence de TiO₂ en suspension et d'acides humiques. Cela laisse supposer que la quantité de phénol adsorbée sur TiO₂ en présence d'acides humiques est faible. Cependant, la quantité de phénol adsorbée sur TiO₂ seule est également faible et la dégradation est pourtant possible. La photodégradation pourrait aussi concerner les molécules de phénol proches de la surface de TiO₂, adsorbées en multicouche. La possibilité que l'adsorption directe d'une molécule organique soit un avantage mais pas un pré-requis pour la dégradation photocatalytique a été présentée par Turchi et Ollis¹⁹⁰ et citée par Enriquez et Pichat¹⁷³. Ce phénomène a aussi été mis en évidence au paragraphe précédent par la différence observée entre les constantes d'adsorption K du phénol sur TiO₂ des modèles de Langmuir et de Langmuir-Hinshelwood.

2. Effet d'écran des AH sur TiO₂, entraînant une diminution de l'intensité lumineuse reçue par le photocatalyseur.

L'absorbance à 365 nm d'une solution d'acides humiques à 50 mg/L et d'une épaisseur de 1 cm est de 44 %. A une longueur d'onde donnée, le nombre de photons absorbés dépend de l'espèce chimique en solution, de sa concentration (C) et de l'épaisseur (l) de solution traversée par le faisceau incident. Beer (1850) reprenant les travaux de Lambert a proposé la formule suivante pour décrire l'absorption en solution peu concentrée :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot L \cdot c \quad (1)$$

Avec :

- A : absorbance (sans unité).
- I₀ (λ) : intensité du faisceau incident (nm).
- I (λ) : intensité du faisceau émergent (nm).
- ε : coefficient caractéristique de la substance (pour un solvant donné), appelé coefficient d'extinction molaire (L/mol/cm).
- L : épaisseur de la solution traversée (cm).
- C : concentration de l'espèce étudiée (mg/L).

L'absorbance de solutions de différentes concentrations en acides humiques a été mesurée. Le coefficient d'extinction molaire est le coefficient directeur de la droite :

Absorbance = f (Concentration). Il faut noter que si la représentation graphique de cette fonction n'est pas une droite, c'est que la solution est trop concentrée pour que l'absorbance soit une fonction affine de la concentration et que la loi de Berr Lambert ne s'applique donc plus. Les valeurs d'absorbance mesurées ont été récapitulées dans le Tableau 8 ci dessous.

Concentration en acides humiques (mg/L)	10	20	50	100
Absorbance à 365 nm (épaisseur 1 cm)	0,09	0,18	0,44	0,87

Tableau 8 : absorbance de solutions d'acides humiques de différentes concentrations.

Le coefficient d'extinction molaire des acides humiques à 365nm à une valeur de 0,846 L/mol/cm, soit 0,009 L/mg/cm après calcul. Tout le catalyseur situé à plus de 2 cm de la lampe Philips HPK 125W ne reçoit plus que 13% des photons émis à 365 nm dans le cas d'une solution contenant 50mg/L d'acides humiques. La dégradation a donc lieu principalement dans la zone du réacteur la plus proche de la source d'irradiation lumineuse.

3. Génération d'intermédiaires difficilement photodégradables.

Plusieurs auteurs rapportent la formation d'intermédiaires réactionnels très difficilement minéralisables ^{188,191-193} qui empoisonnent le catalyseur et rendent presque impossible la minéralisation complète des acides humiques par photocatalyse.

La combinaison de ces effets accélérateurs et perturbateurs du procédé photocatalytique entraîne une cinétique de dégradation initiale du phénol plus rapide mais inhibée après 30 minutes par rapport à la dégradation effectuée sans acides humiques (voir Tableau 7). En fonction de la nature du catalyseur, de la concentration en polluant, en acides humiques et de la puissance de l'éclairage, il est difficile de prévoir comment interagiront ces différents effets. Seule l'expérimentation permettra de déterminer si la présence d'une certaine concentration d'acides humiques entraînera une augmentation ou une diminution des cinétiques de dégradation d'un polluant dans des conditions expérimentales données.

3.1.2 Effet de la masse de PC500

Afin de déterminer si la diminution de la cinétique de dégradation à partir de 30 minutes est due à la présence d'intermédiaires réactionnels adsorbés en surface du catalyseur, la masse de catalyseur en suspension a été diminuée. Ainsi on pourra déterminer si la diminution cinétique est liée à un nombre trop réduit de sites actifs sur le catalyseur. La Figure 15 présente les cinétiques de dégradation du phénol par différentes quantités de PC500 en suspension, en présence de 50 mg/L d'acides humiques.

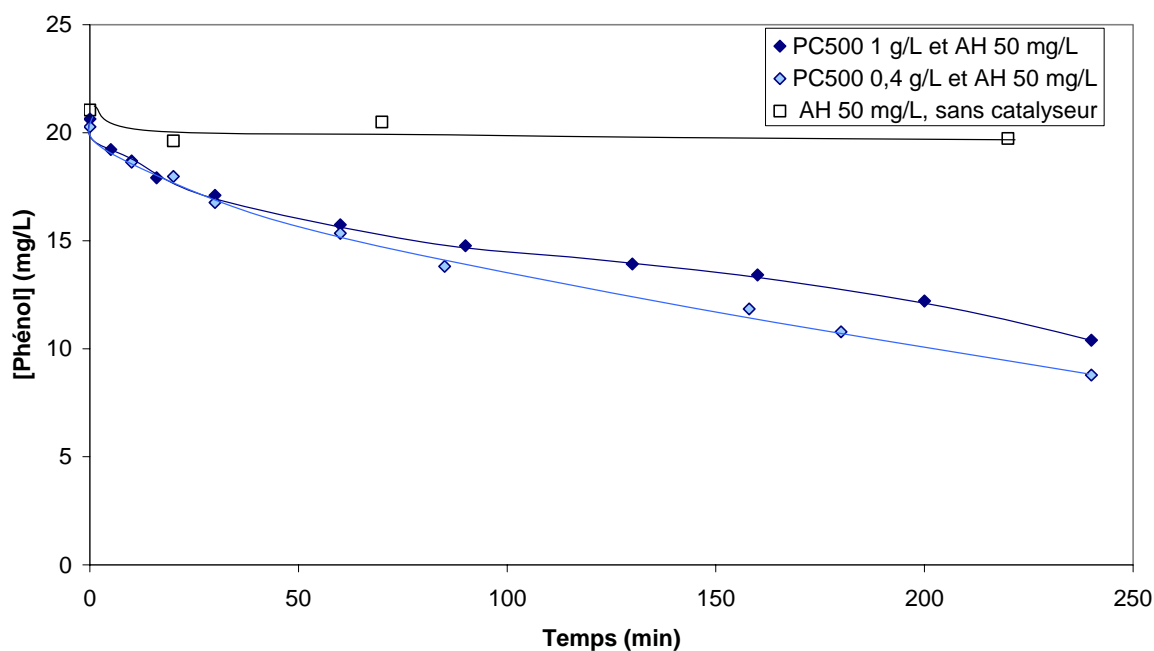


Figure 15 : dégradation photocatalytique du phénol par PC500 0,4 g/L et par PC500 1 g/L en présence de 50 mg/L d'acides humiques dans le réacteur de 1L.

Lorsque l'on diminue la masse de TiO_2 en suspension pour passer de 1 g/L à 0,4 g/L, la cinétique n'est que très peu affectée, voir légèrement plus rapide. Il est probable que la réduction du nombre de sites actifs disponibles ne soit pas la raison de la diminution de la cinétique de dégradation en présence d'acides humiques. Dans ce cas, la diminution de la vitesse de dégradation interviendrait plutôt lorsque la masse de TiO_2 en suspension est plus faible ; or ce n'est pas ce qui est observé expérimentalement. Il est probable que la diminution de la vitesse de dégradation du phénol observée en présence d'acides humiques soit principalement due à un éclairage insuffisant de la surface du catalyseur et à une compétition de dégradation du phénol et des acides humiques.

3.1.3 Dégradation du phénol par aiguilleté de silice Quartzel en présence d'acides humiques

La dégradation du phénol en présence d'acides humiques n'a jamais été étudiée sur un catalyseur supporté. L'aiguilleté de silice Quartzel Saint Gobain donne de bons résultats pour la photodégradation et la minéralisation du phénol ; nous avons donc décidé d'évaluer son comportement photocatalytique en présence du même perturbateur organique que précédemment. La dégradation de phénol en présence d'acides humiques concentrés à 50 mg/L a été réalisée avec l'aiguilleté Quartzel. Les résultats, représentés sur la Figure 16 sont comparés à ceux obtenus dans les mêmes conditions avec le catalyseur de référence PC500 et avec l'aiguilleté Quartzel en l'absence d'acides humiques.

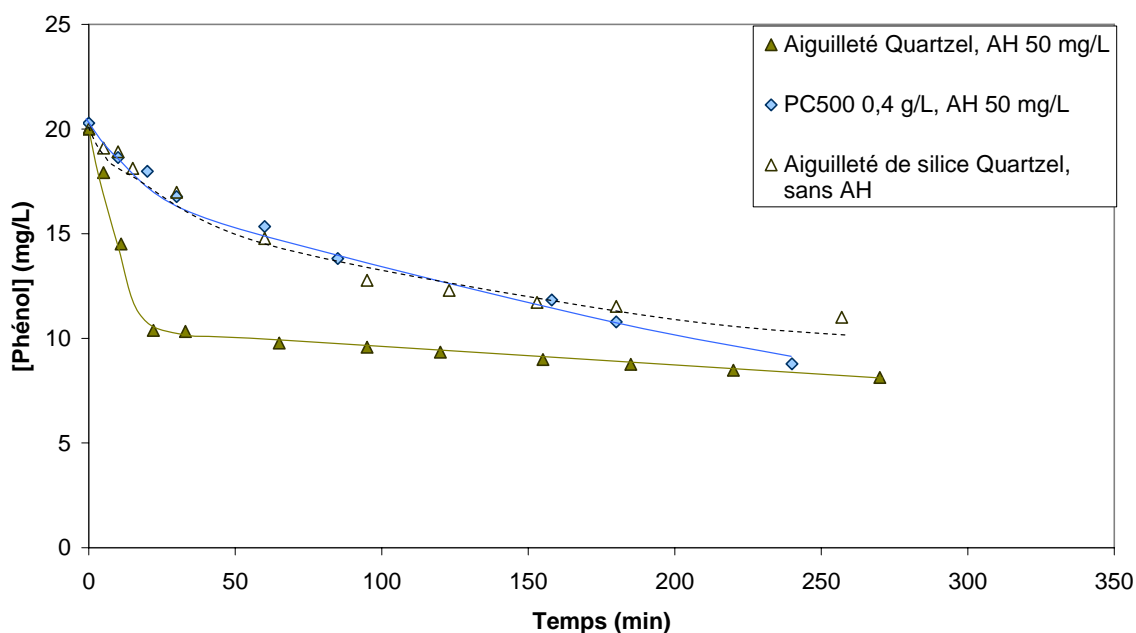


Figure 16 : dégradation photocatalytique du phénol par PC500 et aiguilleté Quartzel en présence de 50 mg/L d'acides humiques dans le réacteur 1L Batch.

Les cinétiques de dégradation en présence d'acide humiques n'ont pas la même allure sur les deux catalyseurs testés. Sur le PC500 la cinétique est peu affectée par la présence de 50mg/L d'acides humiques et reste proche de celle observée en l'absence de tout perturbateur. Sur l'aiguilleté Quartzel en revanche, le changement de régime de dégradation est très marqué. La vitesse initiale de réaction est nettement augmentée. Après 30 minutes, elle diminue brutalement et reste constante pendant toute la durée de l'expérience. Elle devient inférieure à la vitesse courante mesurée sur aiguilleté sans AH. Elle est également inférieure à la vitesse courante mesurée sur PC500 en présence de 50mg/L d'AH. Au bout de 4 heures de

dégradation environ, la même quantité de phénol a été dégradée par PC500 et aiguilleté de silice. La concentration de phénol est alors égale à environ 50% de la concentration initiale.

3.1.4 Dégradation du phénol par 1049 en présence d'acides humiques

La dégradation photocatalytique du phénol en présence d'acides humiques a aussi été effectuée sur l'autre catalyseur supporté utilisé dans ce travail : le média 1049. L'étude d'adsorption a montré que l'adsorption des acides humiques sur ce catalyseur était nulle, à cause d'effets de répulsions électrostatiques des molécules d'AH par la surface du 1049 enduite de silice.

Il est possible que la dégradation du phénol par 1049 ne soit pas influencée par la présence d'acides humiques, puisqu'il n'y a pas d'interaction entre le support catalytique et le perturbateur modèle. Pour évaluer l'effet de la présence d'acides humiques, la dégradation du phénol sur 1049 en présence d'AH à 50mg/L a été comparée à la dégradation du phénol par 1049 sans perturbateur. L'effet du liant silice va aussi être quantifié en comparant la dégradation de phénol par média 1049 et PC en présence d'acides humiques. Les résultats obtenus sont décrits par la Figure 17.

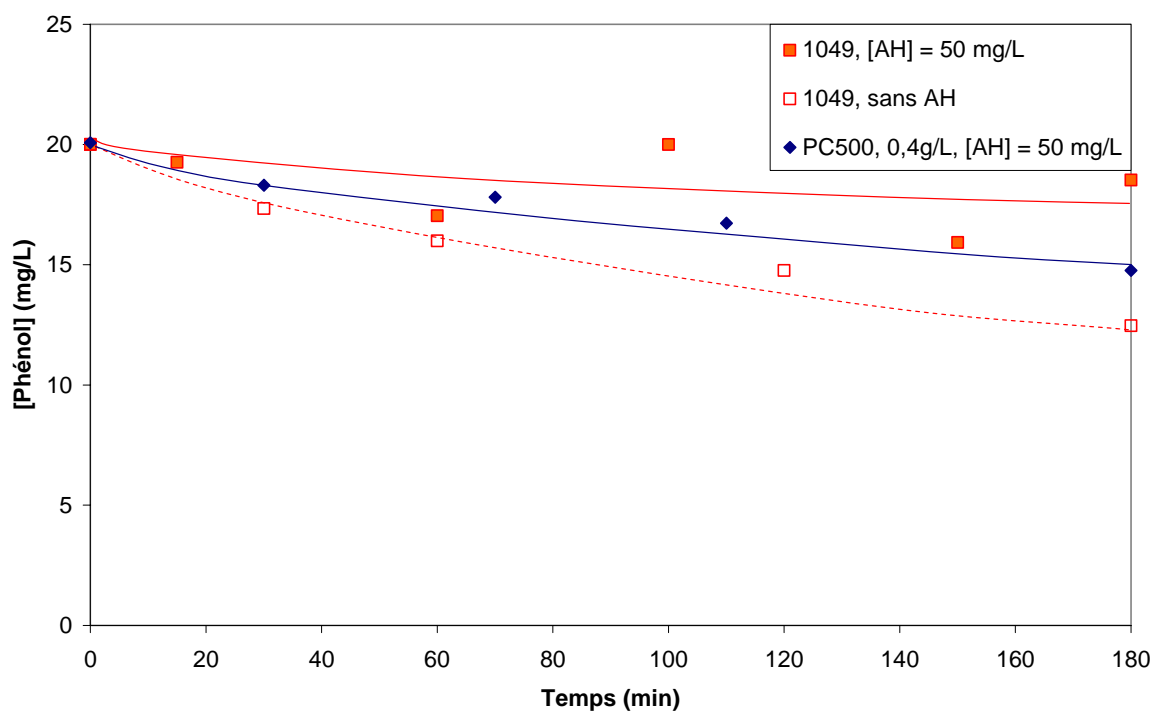


Figure 17 : dégradation du phénol en présence d'acides humiques à 50mg/L par PC520 en suspension ou supporté sur 1049.

La présence d'acides humiques inhibe la cinétique de dégradation du phénol par le 1049, qui devient inférieure à celle constatée en l'absence d'AH. Contrairement à ce qui a été observé sur aiguilleté de silice et sur PC500, on ne constate pas ici l'apparition de deux régimes de dégradation distincts. Il a été montré au début de ce chapitre que la dégradation du phénol était un peu plus rapide sur 1049 que sur PC500 (Chapitre 4, 1.1, Figure 2). Elle devient également à celle mesurée sur PC500 en présence d'AH. Pourtant, il n'y a pas d'interaction entre le support et les acides humiques.

C'est l'effet d'écran exercé par les acides humiques, induisant une diminution du nombre de photons absorbés par la surface du catalyseur, qui entraîne probablement une décroissance de la vitesse de dégradation. Les AH n'ayant pas d'interaction avec la surface du catalyseur, l'effet de photosensibilisation dans le visible de TiO_2 n'est pas observé dans ce cas. La présence d'acides humiques n'a donc qu'un effet négatif sur la dégradation de phénol par 1049, qui est probablement lié à la baisse du flux lumineux reçu par le catalyseur.

3.2 Discussion

Les acides humiques jouent un rôle complexe lors de la dégradation d'un polluant cible par TiO_2 en suspension ou supporté. Ils peuvent induire des effets favorables ou défavorables sur la cinétique de dégradation. Les vitesses de dégradation de composés organiques peuvent être augmentées en présence d'acides humiques car ceux-ci peuvent induire la photosensibilisation de TiO_2 dans le domaine du visible et permettre donc l'exploitation de photons jusqu'ici inutiles à la dégradation. La lampe HPK a plusieurs raies d'émissions de longueur d'onde supérieure à 380 nm dont les photons n'ont pas une énergie suffisante pour provoquer la promotion d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction de TiO_2 . La présence d'acides humiques rend possible le déroulement de phénomènes de transfert électronique utilisant ces photons de plus faible énergie. Ces phénomènes de transfert induisent une activité photocatalytique de TiO_2 qui vient s'ajouter à l'activité normale du catalyseur excité par les photons UV. La présence d'acides humiques permet donc l'utilisation d'une plus large bande de longueurs d'onde du spectre de la lampe HPK pour la promotion de phénomènes électroniques induisant une activité catalytique de TiO_2 .

En contrepartie, (1) ils entrent en compétition d'adsorption avec le polluant cible pour l'occupation des sites actifs de TiO_2 ; (2) ils exercent un effet d'écran qui réduit le nombre de photons reçus par la surface du catalyseur ; (3) ils sont à l'origine de sous-produits de dégradation très stables pouvant empoisonner ou encrasser durablement le catalyseur ; (4) ils consomment une partie des radicaux hydroxyles formés à la surface de TiO_2 .

La somme de ces effets positifs et négatifs déterminera l'impact de la présence d'acides humiques sur la dégradation d'un polluant organique cible. La concentration des acides humiques ou du polluant, la géométrie du réacteur, la nature du catalyseur et de la source d'irradiation pourront faire varier l'intensité de ces effets. En pratique il faudra ajuster le réacteur et le catalyseur au cas par cas en fonction de la nature et de la concentration de la matière organique en suspension et du polluant à traiter.

Dans le cas d'un support n'adsorbant pas les acides humiques comme le 1049, une décroissance de la vitesse de dégradation du phénol a été observée. TiO_2 supporté en surface du média 1049 ne bénéficie pas de l'effet de photosensibilisation dans le visible car il n'est pas au contact direct des acides humiques. Par contre, les molécules d'acides humiques absorbent une partie des photons destinés à irradier la surface du média, ce qui conduit à une vitesse de dégradation du phénol plus faible.

Dans le cas du PC500 et des aiguilletés de silice, il y a apparition de deux régimes de dégradation distincts. La vitesse est généralement accélérée en début d'expérience. Cela pourrait être attribué aux phénomènes de photosensibilisation de TiO_2 dans le domaine du visible. Par contre la vitesse courante qui s'installe au bout de 30 minutes de dégradation est plus faible que la vitesse courante mesurée en l'absence d'AH. Cela est probablement dû à l'empoisonnement du catalyseur. Dans l'hypothèse d'un procédé de traitement d'eau fonctionnant en continu pendant un temps important, il faudra tenir compte de cette inhibition du catalyseur par la matière organique en suspension dans l'effluent.

4 Conclusions

La dégradation dans le réacteur Batch 1L d'un polluant organique aromatique simple, le phénol, a été utilisée pour quantifier l'efficacité de matériaux photocatalytiques supportés. Leur efficacité photocatalytique a été comparée à celle d'un catalyseur de référence, le Millennium PC500.

Le média 1049, l'aiguilleté 10% et l'aiguilleté Quartzel se sont révélés plus rapides pour dégrader le phénol dans nos conditions expérimentales que le catalyseur en suspension. C'est un résultat surprenant mais qui avait déjà été constaté dans la littérature. Il est lié à la modification du mécanisme de dégradation du phénol sur les catalyseurs supportés contenant de la silice. Les vitesses de minéralisation sont par contre légèrement plus importantes sur PC500, mais restent tout de même assez semblables. C'est un résultat encourageant pour l'utilisation de catalyseurs supportés dans des réacteurs photocatalytiques en vue d'un développement industriel du procédé.

La dégradation du phénol sur les différents médias photocatalytiques a été modélisée de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Les constantes d'adsorption calculées par le modèle de LH ne correspondent pas à celles calculées dans le chapitre précédent par le modèle de Langmuir sur PC500 et aiguilleté de silice. Cet effet a été justifié par la possibilité de dégradation de molécules de phénol, adsorbées non pas directement sur TiO_2 mais en multicouche et par l'existence de phénomènes de photo adsorption moins marqués sur 1049 que sur les autres catalyseurs. Ce phénomène pourrait être induit par la présence d'un liant silicique en surface du média 1049.

Afin d'approcher des conditions réelles de traitement d'un effluent aqueux, un perturbateur organique a été introduit dans les solutions de phénol à traiter : l'acide humique, dont la structure est proche de la matière organique naturelle en suspension dans les eaux de rivières et certains effluents industriels. L'étude d'adsorption avait prouvé que les acides humiques s'adsorbaient plus fortement que le phénol et que les acides humiques pouvaient aussi jouer le rôle d'adsorbant pour le phénol. Ceci laissait supposer l'apparition d'interactions entre le phénol, les acides humiques et TiO_2 lors de la dégradation

photocatalytique. La présence d'acides humiques a effectivement un effet sur les cinétiques de dégradation photocatalytique du phénol.

Les acides humiques permettent la photosensibilisation de TiO_2 dans le visible. Une part plus importante du rayonnement de la lampe Philips HPK 125W est donc susceptible d'induire des réactions photocatalytiques à la surface de TiO_2 et les vitesses initiales de dégradation ont été augmentées sur PC500 en présence d'acides humiques 100 mg/L et sur aiguilleté Quartzel en présence d'acides humiques 50mg/L. Les acides humiques peuvent donc jouer un rôle promoteur de la photocatalyse du phénol par TiO_2

Mais ils peuvent aussi jouer un rôle inhibiteur, lié à quatre principaux effets :

- Consommation des radicaux hydroxyles générés par TiO_2 irradié
- Occupation de sites actifs à la surface de TiO_2
- Effet d'écran diminuant l'intensité de l'irradiation reçue par TiO_2
- Génération de sous-produits de dégradation très stables empoisonnant le catalyseur

La diminution de la masse de TiO_2 PC500 en suspension laisse penser que l'occupation des sites actifs par les acides humiques n'est pas, dans nos conditions expérimentales, le facteur limitant de la cinétique de dégradation du phénol. Il pourrait cependant le devenir en cas de fortes charges en phénol ou en acides humiques. La dégradation du phénol par 1049 a permis de confirmer l'importance de l'effet d'écran induit par les AH. Le média 1049 n'a pas d'interaction avec les acides humiques mais leur présence en solution diminue fortement la vitesse de dégradation du phénol.

Le support de TiO_2 sur aiguilleté de silice induit dans nos conditions un comportement photocatalytique différent et une augmentation de la vitesse initiale de dégradation. Cet effet est la combinaison de plusieurs facteurs liés à la présence d'acides humiques, à la concentration du composé à dégrader, à l'intensité lumineuse émise par la source d'irradiation. Il est difficile de prévoir en conditions d'utilisation réelle quel sera l'effet de chaque paramètre indépendamment des autres. La dégradation de phénol par un catalyseur supporté est cependant possible en présence de matière organique naturelle et peut même être favorisée dans certaines conditions par rapport à la dégradation du phénol seul par le catalyseur de référence en suspension.

Chapitre **5**

Conception et caractérisation d'un réacteur photocatalytique pilote.

Comparaison avec plusieurs réacteurs préindustriels existants.

Le phénol est détecté dans de nombreux effluents industriels issus de raffineries, d'industries pétrochimiques, céramiques, métallurgiques, ou productrices de résines phénoliques¹⁹⁴. Le chapitre 4 a montré la faisabilité de la dégradation photocatalytique du phénol, dans une gamme de concentration [0-100] mg/L ce qui est comparable aux concentrations mesurées dans certains effluents industriels réels¹⁹⁵. Les deux types de catalyseurs supportés testés se sont révélés presque aussi efficaces pour la minéralisation complète du phénol que le catalyseur de référence en suspension, et même plus efficaces pour sa dégradation dans nos conditions expérimentales.

Ces médias photocatalytiques permettent d'entrevoir un champ d'application plus large et plus aisé car ils débarrassent la photocatalyse de l'un de ses problèmes épineux : la séparation de l'effluent et du photocatalyseur. Il est couramment admis que le procédé photocatalytique fonctionne en laboratoire et permette de minéraliser un très grand nombre de composés organiques. Mais l'intégration d'un module photocatalytique à une chaîne de traitement d'un effluent aqueux suppose que l'effluent ressorte du module épuré de ses composés organiques et non chargé en TiO_2 en suspension. La solution de la filtration finale peut être envisagée pour séparer la poudre de l'effluent. Cependant l'emploi de catalyseurs supportés se révèle être une solution moins fastidieuse et moins coûteuse d'un point de vue énergétique que la filtration d'un important volume d'eau contenant des agrégats de nano-particules qui sont source d'obturation des filtres.

A présent que l'efficacité de catalyseurs supportés s'est avérée positive, l'étape suivante sur le chemin menant au procédé industriel de traitement d'effluent est l'utilisation de ces catalyseurs dans un réacteur adapté permettant d'assurer au mieux leur irradiation UV et leur tenue mécanique.

Le LACE a conçu et mis au point un réacteur capable de traiter plusieurs dizaines de litres d'effluent baptisé réacteur RPM (Radial Photocatalytic Module). Le développement de ce pilote a été effectué dans le cadre d'un contrat FITT (Fonds d'Incitation au Transfert Technologique). Il s'agit d'une subvention accordée au LACE par EZUS de l'université Claude Bernard Lyon 1 pour le développement d'un réacteur innovant. Les 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
- Géométrie radiale, permettant une utilisation maximale des photons émis par la lampe.
- Conception en modules. En fonction des débits d'effluent, des volumes à traiter et des concentrations d'entrée et de sortie, le dimensionnement du procédé pourra être effectué en combinant plusieurs modules en parallèle ou en série.
- Mise en œuvre rapide, robustesse, facilité d'accès aux catalyseurs et aux sources d'irradiation en vue de leur entretien, nettoyage et/ou remplacement.

La caractérisation de ce pilote fera l'objet de la première partie de ce chapitre. Elle sera fondée sur l'étude de cinétiques de dégradation du phénol. Les autres réacteurs de taille pilote disponibles au laboratoire ont été utilisés pour étudier l'influence de paramètres appartenant au domaine du génie des procédés, tels que la géométrie du réacteur ou le débit de recirculation de l'effluent. Les efficacités photocatalytiques et les rendements énergétiques de chacun de ces pilotes préindustriels dotés de diverses géométries et capacités de traitement seront comparés dans une troisième partie.

1 Caractérisation du réacteur RPM

1.1 Comparaison de médias supportés dans le réacteur RPM

La dégradation du phénol a été choisie comme moyen de caractérisation du réacteur pilote RPM. On se reportera au chapitre 2 pour une description précise de cet appareil. Les trois catalyseurs utilisés ont été étudiés au chapitre précédent dans le réacteur Batch 1L. Il s'agit de l'aiguilleté 10%, de l'aiguilleté Quartzel et du média 1049. Les échantillons employés dans le réacteur RPM sont tous de même surface. La masse correspondante de média, ainsi que la masse de TiO₂ mise en jeu, sont récapitulées dans le Tableau 1.

Catalyseur	Surface (m ²)	Masse (g)	Masse de TiO ₂ (g)
Aiguilleté 10%	0,154 (27 cm * 57 cm)	35	3,5
Aiguilleté Quartzel 20%	0,154	36	7
1049	0,154	14,8	3

Tableau 1 : surface, masse et masse de TiO₂ supporté pour les différents échantillons de médias photocatalytiques utilisés dans le réacteur RPM

Ces échantillons ont été installés successivement dans le réacteur RPM. C'est un réacteur dynamique à recirculation. L'irradiation est assurée par un tube Philips UVA d'une puissance électrique de 40 W. Le volume de solution traité est de 15 L en général, sauf mention contraire. Les cinétiques de dégradation ont été menées sur une durée de 6 heures dans la plupart des cas. La Figure 1 ci-dessous présente les cinétiques de dégradation obtenues avec les trois catalyseurs supportés présentés dans le Tableau 1. La concentration initiale est de 20 mg/L.

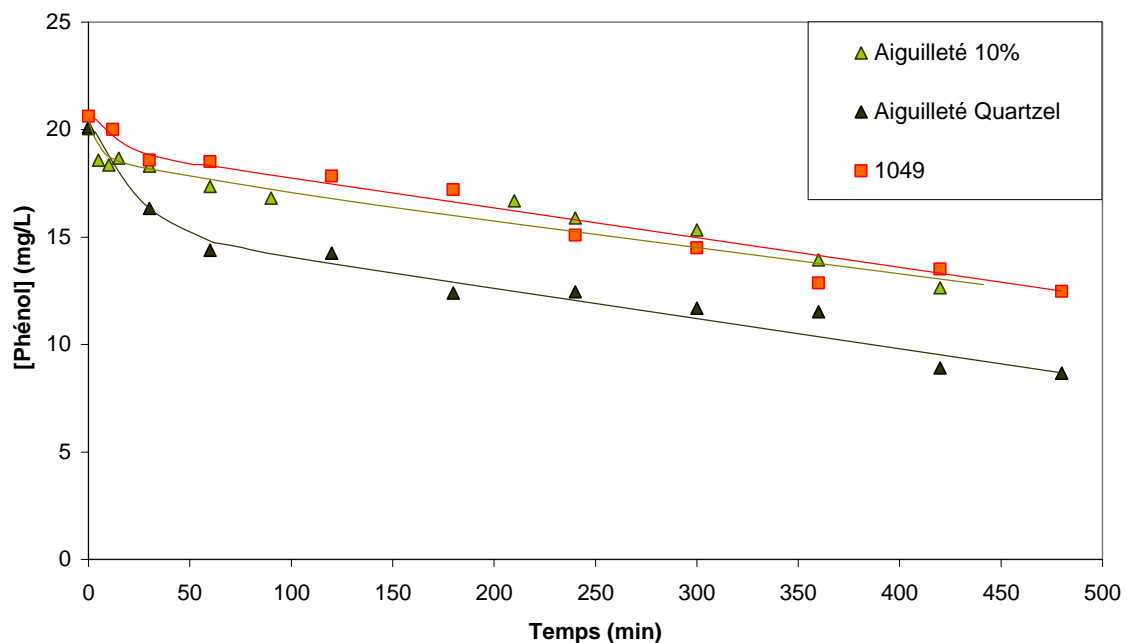


Figure 1 : Dégradation du phénol dans le réacteur RPM par aiguilleté 10%, aiguilleté Quartzel et 1049

La Figure 1 indique qu'il y a dégradation du phénol avec les trois catalyseurs supportés, comme constaté lors du précédent chapitre dans le réacteur Batch 1L. La vitesse de dégradation la plus rapide dans le réacteur RPM est obtenue avec l'aiguilleté Quartzel. L'aiguilleté 10% et le 1049 semblent dégrader le phénol de manière très similaire dans ce réacteur pour une concentration initiale en phénol de 20 mg/L. Mais la dégradation du phénol par ces différents médias photocatalytiques a aussi été menée dans le réacteur RPM à d'autres concentrations initiales: 10, 50 et 100 mg/L. La Figure 2 présente, à titre d'exemple, les courbes de dégradation obtenues avec une concentration initiale de 100 mg/L.

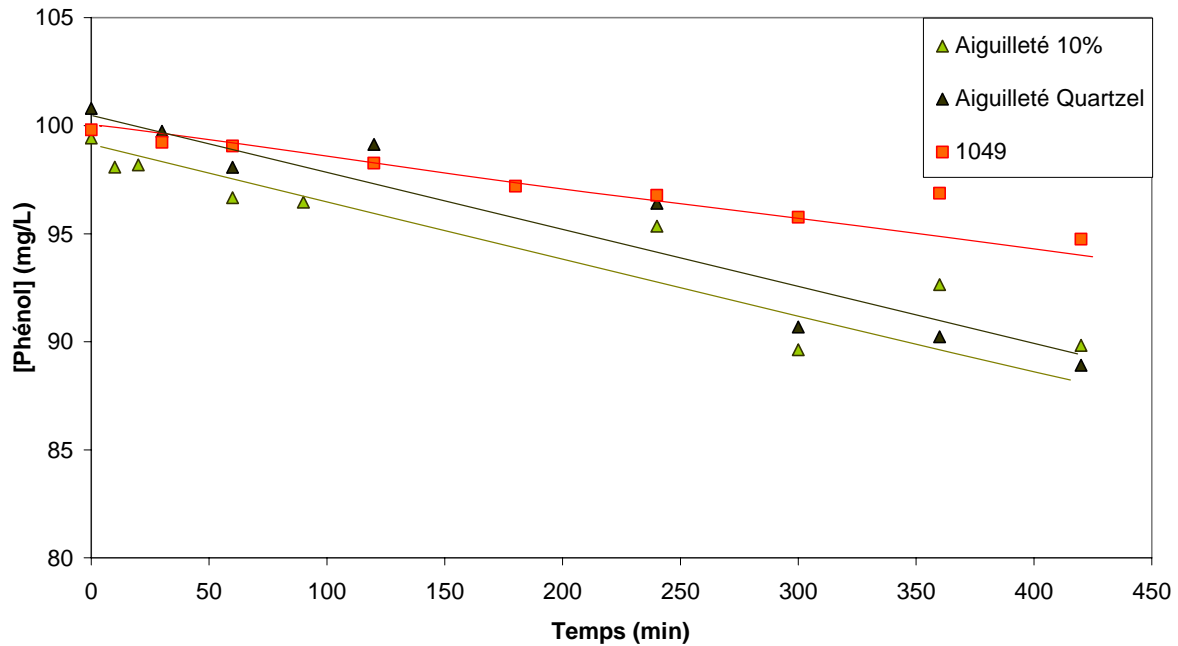


Figure 2 : Dégradation du phénol dans le réacteur RPM par aiguilleté 10%, aiguilleté Quartzel et 1049

Le 1049 reste moins efficace que l'aiguilleté Quartzel. L'aiguilleté 10%, qui avait une efficacité proche de celle du 1049 à 20 mg/L, a dans ces conditions expérimentales un comportement équivalent à celui de l'aiguilleté Quartzel. Il est intéressant de constater qu'à cette concentration initiale, la vitesse de dégradation est quasi constante sur toute la durée de l'expérience avec les trois catalyseurs. Globalement, les efficacités des trois catalyseurs dans la gamme de concentration considérée sont proches, avec un léger avantage pour les aiguilletés.

Pour affiner la comparaison des catalyseurs sur toute la gamme de concentration dans le réacteur RPM, les vitesses initiales expérimentales ont été mesurées aux concentrations initiales de 10, 20, 50 et 100 mg/L pour chacun des catalyseurs. Elles ont été utilisées pour appliquer le modèle LH à ces trois catalyseurs dans le réacteur RPM. Les vitesses expérimentales aux différentes concentrations et les modélisations de LH sont représentées Figure 3. Les paramètres du modèle LH sont récapitulés dans le Tableau 2.

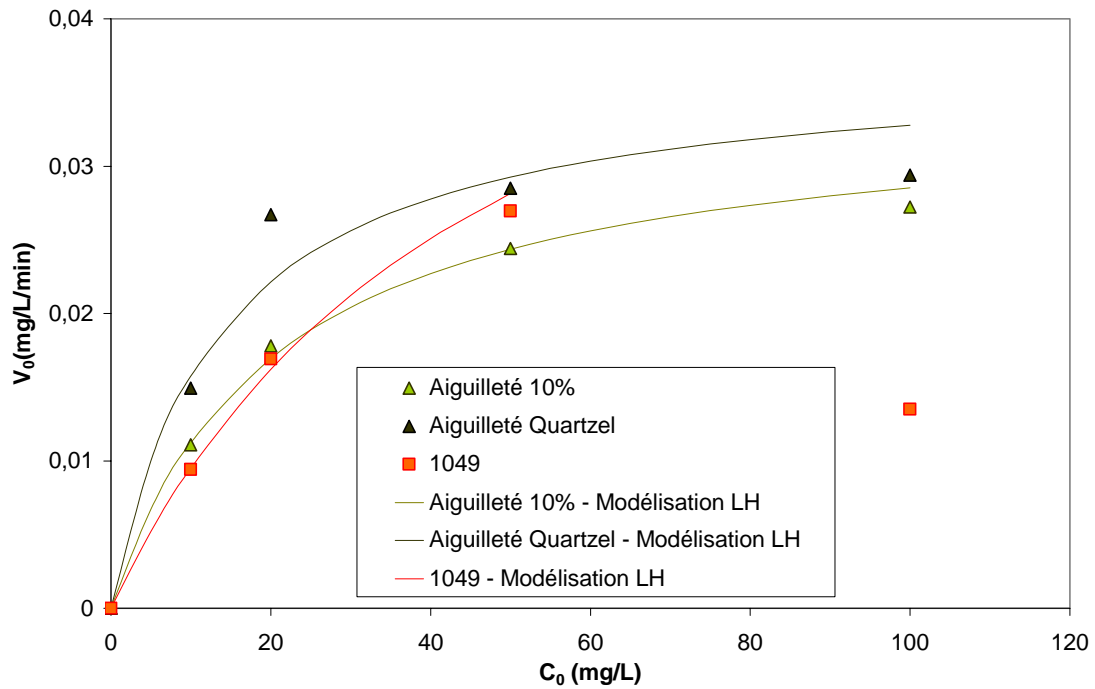


Figure 3 : Vitesse de dégradation initiale en fonction de la concentration initiale et modélisation de Langmuir-Hinshelwood pour les trois catalyseurs dans le réacteur RPM.

Catalyseur	k (mg/L/min)	K (L/mg)	r
Aiguilleté 10%	0,034	0,049	0,99
Aiguilleté Quartzel	0,037	0,073	0,97
1049	0,055	0,021	0,99

Tableau 2 : Coefficients du modèle LH calculés dans le réacteur RPM

Les coefficients de corrélation des données expérimentales avec le modèle sont bons, le modèle LH est donc approprié pour corréler le phénomène observé dans le réacteur RPM. Ce résultat a déjà été montré dans le réacteur Batch 1L.

Ici les coefficients n'ont pas été calculés par rapport à la masse de TiO_2 mise en jeu, mais de manière brute, à partir de la vitesse de dégradation initiale exprimée en mg/L/min. On remarque que contrairement à ce qui avait été observé dans le réacteur Batch, le 1049 a une constante cinétique supérieure aux aiguilletés de silice. Ce résultat est toutefois à modérer par le fait que le modèle LH ne s'applique pas sur toute la gamme de concentration pour le 1049. Pour une concentration initiale de 100mg/L, il a été impossible malgré deux répétitions de l'expérience d'obtenir une vitesse de dégradation initiale supérieure ou égale à celle mesurée

à $C_0 = 50\text{mg/L}$. Il est probable que d'autres effets entrent en jeu, comme la relativement faible intensité lumineuse reçue par le catalyseur. Il est possible que le masquage partiel de TiO_2 par le liant silice du 1049 rende cet effet plus marqué sur 1049 que sur les aiguilletés de silice. Il est également envisageable qu'à haute concentration, les intermédiaires réactionnels entre en dégradation compétitive avec le phénol, ralentissant la disparition de ce dernier. Cet effet n'a toutefois pas été mis en évidence dans le réacteur Batch 1L.

Les deux aiguilletés ont montré un comportement en dégradation assez similaire dans la gamme de concentration étudiée, avec une efficacité légèrement supérieure pour l'aiguilleté Quartzel, notamment aux faibles concentrations. La différence s'atténue lorsque $C_0 = 100\text{mg/L}$. Cela se traduit dans lors de l'application du modèle LH par des constantes cinétiques comparables, mais une constante d'adsorption de l'aiguilleté supérieure de 50% à celle calculée pour l'aiguilleté 10%. Les isothermes d'adsorption de ces deux médias photocatalytiques semblent converger vers une vitesse initiale maximale similaire à haute concentration.

Afin de les comparer aux coefficients calculés au chapitre précédent, pour les mêmes catalyseurs, mais utilisés dans le réacteur Batch 1L, les coefficients de LH calculés ci-dessus ont été rapportés à la masse de TiO_2 mise en jeu. Le Tableau 3 présente la comparaison des paramètres de LH, ramenés à la masse de TiO_2 , calculés dans le réacteur 1L et dans le réacteur RPM pour l'aiguilleté 10%, l'aiguilleté Quartzel et le 1049.

Réacteur	Catalyseur	k (mg/L/min/g de TiO_2)	K (L/mg)
RPM	Aiguilleté 10%	0,005	0,049
	aiguilleté Quartzel	0,005	0,073
	1049	0,019	0,021
BATCH 1L	Aiguilleté 10%	1,80	0,025
	Aiguilleté Quartzel	0,80	0,025
	1049	1,51	0,020

Tableau 3 : Paramètres de LH ramenés à la masse de TiO_2 calculés dans le réacteur 1L et dans le réacteur RPM pour l'aiguilleté 10%, l'aiguilleté Quartzel et le 1049.

Les coefficients cinétiques k calculés dans le réacteur RPM sont inférieurs de trois ordres de grandeur à ceux obtenus dans le réacteur Batch 1L. Les coefficients d'adsorption sont eux légèrement supérieurs. La disparition du phénol est beaucoup plus lente dans le réacteur RPM que dans le réacteur Batch. A une concentration initiale de 20mg/L, il faut plus de 480 minutes pour que la concentration en phénol soit divisée par deux. Pour obtenir le même avancement, le temps de contact dans le réacteur Batch était de l'ordre de 180 minutes. Cependant, ce résultat semble cohérent car la lampe utilisée dans le réacteur RPM est moins puissante et la quantité de phénol beaucoup plus importante dans le réacteur RPM (15 L de solution traités).

En résumé, la variation des conditions expérimentales provoque une baisse importante de la constante cinétique k du modèle de LH, la constante d'adsorption K du modèle LH restant du même ordre de grandeur.

1.2 Influence de la source lumineuse

Il existe de nombreux types de lampes UV, caractérisés par des puissances (électriques ou lumineuses) et des spectres d'émission différents. Dans l'optique du développement d'un prototype industriel, nous avons testé plusieurs solutions d'irradiation afin de quantifier leur efficacité respective pour la dégradation du phénol dans le réacteur RPM. Le but de ce paragraphe est d'identifier la source d'irradiation optimale en terme de dégradation du phénol.

Trois lampes UV ont été testées dans le réacteur RPM, ayant chacune un pic maximum d'émission différent. La première lampe émet son maximum de puissance à 254 nm (lampe UVC 25W), la seconde à 312 nm (lampe UVB 20W), et la troisième à 365 nm (lampe UVA 40W). Les puissances lumineuses de ces sources ont été mesurées aux trois longueurs d'onde caractéristiques 254 nm, 312 nm et 365 nm. Le radiomètre VLX, équipé de la sonde adaptée, a été placé à 3 distances successives de la lampe : 0 cm, 2,5 cm et 3,5 cm. Ces distances correspondent à la mesure de la puissance émise en surface de la lampe (0 cm), à la distance approximative lampe/catalyseur (2,5cm), et à la distance lampe/corps du réacteur (3,5 cm). Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le Tableau 4.

Type de lampe	Distance à la lampe (cm)	Puissance lumineuse (mW/cm ²)		
		365 nm	312 nm	254 nm
UVA 40W	0	6,4	0,02	0
	2,5	1,2	0,003	0
	3,5	0,85	0,002	0
UVB 20W	0	0,73	5,88	0
	2,5	0,13	1,6	0
	3,5	0,08	1,21	0
UVC 25W	0	0,38	1,39	19
	2,5	0,07	0,28	4,8
	3,5	0,03	0,17	3,3

Tableau 4 : puissances lumineuses émises par les trois types de lampes UV mesurées à trois longueurs d'onde et à trois distances caractéristiques.

Chaque lampe émet sa puissance lumineuse maximale à la longueur d'onde qui la caractérise. On voit aussi que la source la plus puissante, en terme d'intensité lumineuse émise, est la lampe UVC alors qu'elle est de puissance électrique inférieure à la lampe UVA. C'est aussi celle qui génère les photons les plus énergétiques, car de plus faible longueur d'onde. On peut enfin remarquer que la puissance mesurée diminue très rapidement avec la distance à la lampe quelle que soit la source lumineuse.

1.2.1 Influence de la source lumineuse sur la vitesse de dégradation du phénol

Pour évaluer l'influence de la source lumineuse sur la vitesse de dégradation du phénol dans le réacteur RPM, les catalyseurs supportés ont été testés avec chacune des lampes. La concentration initiale du phénol est de 20 mg/L. Les courbes de dégradation obtenues sur l'aiguilleté 10%, irradié successivement par les trois sources lumineuses, sont présentées Figure 4.

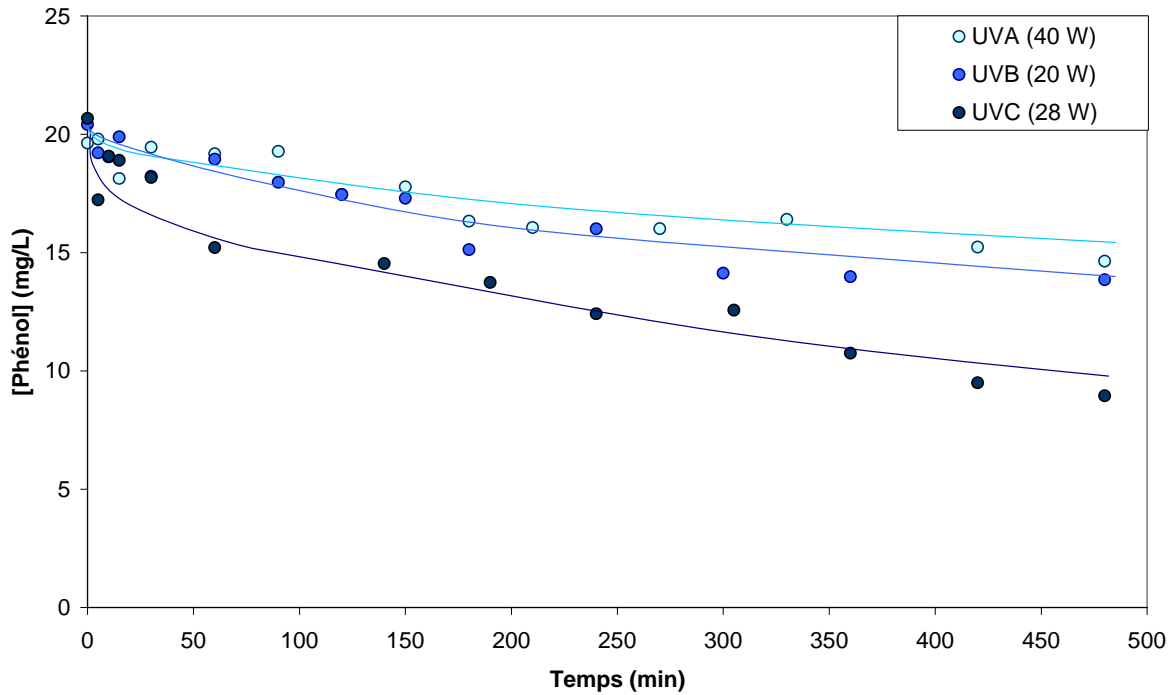


Figure 4 : Dégradation du phénol en présence d'aiguilleté 10% irradié par trois sources lumineuses différentes : UVA, UVB et UVC dans le réacteur RPM.

La concentration en phénol diminue plus rapidement sous irradiation du catalyseur par la source UVC. Les sources UVA et UVB induisent une dégradation du phénol assez similaire. Pour quantifier cette différence entre les comportements observés, les vitesses moyennes de dégradation ont été calculées pour les différents catalyseurs et rassemblées dans le Tableau 5.

Echantillon	Vitesse moyenne de dégradation à 480 min (mg/L/min)		
	UVA	UVB	UVC
Aiguilleté 10%	0,01	0,014	0,024
Aiguilleté Quartzel	0,024	0,017	0,030
1049	0,017	0,010	0,017

Tableau 5: vitesse de dégradation du phénol dans le réacteur RPM par les catalyseurs supportés irradiés par trois sources lumineuses différentes

La vitesse de dégradation mesurée est supérieure en utilisant les UVC pour chacun des catalyseurs. Mais le phénol absorbe une part du rayonnement à 254 nm (voir chapitre 2, 4.1, Figure 13). Sa dégradation peut donc être le résultat d'une combinaison de deux effets :

- action photocatalytique du catalyseur activé par les UVC
- action photolytique directe des UVC.

Chapitre 5

La vitesse de dégradation V_{degrad} pourrait donc s'écrire comme la somme d'une vitesse de dégradation photochimique $V_{\text{photochim}}$ et d'une vitesse de dégradation photocatalytique V_{photocat} :

$$V_{\text{deg rad}} = V_{\text{photochim}} + V_{\text{photocat}} \quad (1)$$

Pour évaluer l'importance respective de ces deux mécanismes, des solutions de phénol ont été irradiées en l'absence de catalyseur par les sources UVA, UVB et UVC. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5.

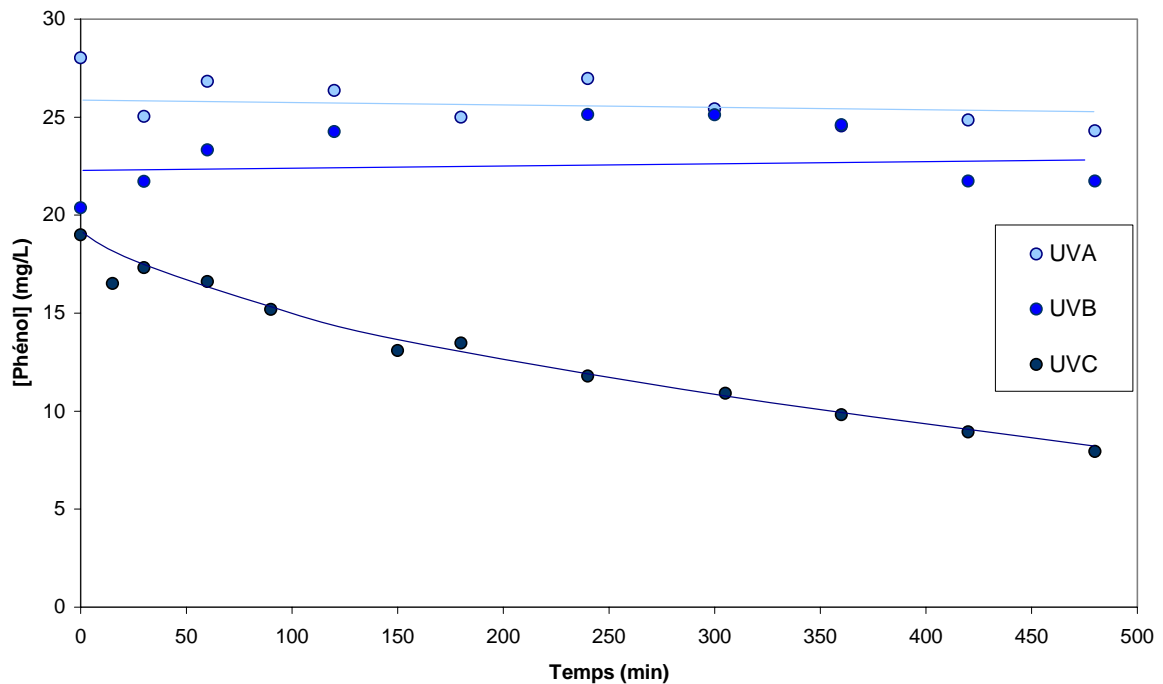


Figure 5 : Irradiation du phénol par trois sources lumineuses différentes : UVA, UVB et UVC dans le réacteur RPM. Il n'y a pas de catalyseur.

Les vitesses de dégradation moyennes du phénol ont été mesurées dans les trois cas pendant 480 minutes, et regroupées dans le Tableau 6.

	UVA	UVB	UVC
$V_{\text{photochim}}$ (mesurée sur 480 min) (mg/L/min)	0	0	0,023

Tableau 6 : vitesses moyennes de dégradation photochimique du phénol sous irradiation UVA, UVB et UVC dans le réacteur RPM.

Chapitre 5

Le phénol n'absorbe pas de rayonnement à 312nm ni à 365 nm. Il est donc normal d'obtenir des vitesses de dégradation photochimiques nulles sous irradiation UVA ou UVB. Par contre, la dégradation constatée en présence d'UVC sans catalyseur est importante. Pour bien discerner l'importance de la photochimie lors de la dégradation de phénol sous irradiation UVC, les vitesses mesurées dans le Tableau 6 ont été comparées aux vitesses de dégradation photocatalytiques regroupées dans le Tableau 7.

	Vitesse moyenne de dégradation sur 480 min (mg/L/min)		
	UVA	UVB	UVC
Photochimie (sans catalyseur)	0	0	0,023
Photocatalyse - aiguilleté 10%	0,01	0,014	0,024
Photocatalyse - aiguilleté Quartzel	0,024	0,017	0,030
Photocatalyse - 1049	0,017	0,010	0,017

Tableau 7 : Récapitulatif des vitesses moyennes de dégradation du phénol dans le réacteur RPM en fonction du type d'irradiation et de catalyseur

Lors d'irradiations UVA et UVB, l'action du catalyseur est évidente : la vitesse de dégradation $V_{\text{photochim}}$ est nulle, mais on constate une dégradation du phénol avec les trois types de médias photocatalytiques. On a donc $V_{\text{degrad}} = V_{\text{photocat}}$. Il s'agit donc bien d'une dégradation photocatalytique.

Sous irradiation UVC, on remarque que sur 1049 et aiguilleté 10% : $V_{\text{degrad}} \leq V_{\text{photochim}}$. Lors de l'irradiation par la source UVC, la dégradation du phénol pourrait donc être photochimique uniquement. Il est possible que les UVC ne soient pas en mesure d'activer le photocatalyseur.

Par contre, en présence d'aiguilleté Quartzel, la vitesse moyenne de dégradation est supérieure à la vitesse de dégradation photochimique. La dégradation du phénol sous UVC résulte donc, avec le média Aiguilleté Quartzel, de l'addition de réactions photochimiques et photocatalytiques. Contrairement aux résultats obtenus avec les autres médias catalytiques, la vitesse de dégradation est la somme de deux composantes distinctes :

$$V_{\text{degrad}} = V_{\text{photochim}} + V_{\text{photocat}}$$

Du point de vue de la dégradation du phénol, l'utilisation de photons UVC pourrait se révéler avantageuse car les cinétiques observées sont rapides et les lampes ont un meilleur rendement énergétique. Mais l'irradiation UVC semble incapable d'activer les catalyseurs 1049 et aiguilleté 10%. Trois interrogations sont soulevées par ces résultats.

- Y'a il ou non photocatalyse sur 1049 et aiguilleté 10% irradiés par la source UVC?
- Pourquoi, en changeant de média photocatalytique, passerait-on d'un procédé photochimique à un procédé photochimie + photocatalyse ?
- Est-il intéressant d'utiliser un procédé photochimique plutôt que photocatalytique pour le traitement de solutions de phénol ?

Pour répondre à ces questions, il faut s'intéresser aux mécanismes réactionnels et à la minéralisation du phénol sur les différents catalyseurs, irradiés par les différentes sources lumineuses. C'est l'objet des deux paragraphes suivants.

1.2.2 Influence de la source lumineuse sur le mécanisme de dégradation du phénol

Il a été remarqué une coloration de l'effluent rapide lors de dégradations conduites sous irradiation UVC. Le catalyseur, juste après une expérience, est coloré brun/orangé, comme le montre la Figure 6. Ce phénomène n'apparaît pas sous irradiation UVA ni UVB.

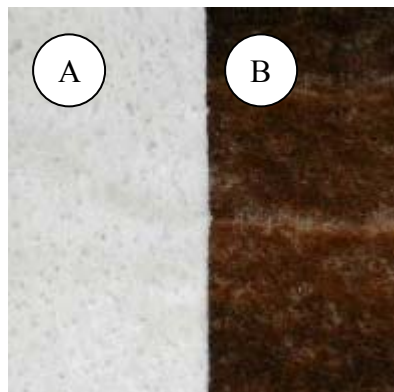


Figure 6 : catalyseur Aiguilleté 10% avant (A) et après (B) dégradation du phénol sous irradiation UVC

D'après la Figure 6, il y a génération de sous-produits de réaction colorés soit différents, soit plus concentrés en solution, lors de la dégradation du phénol par les UVC. Pour vérifier cette hypothèse, l'évolution de la concentration en catéchol (Figure 7) et

hydroquinone (Figure 8) lors de la dégradation du phénol en présence d'aiguilleté 10% irradié successivement par trois sources lumineuses est présentée ci dessous.

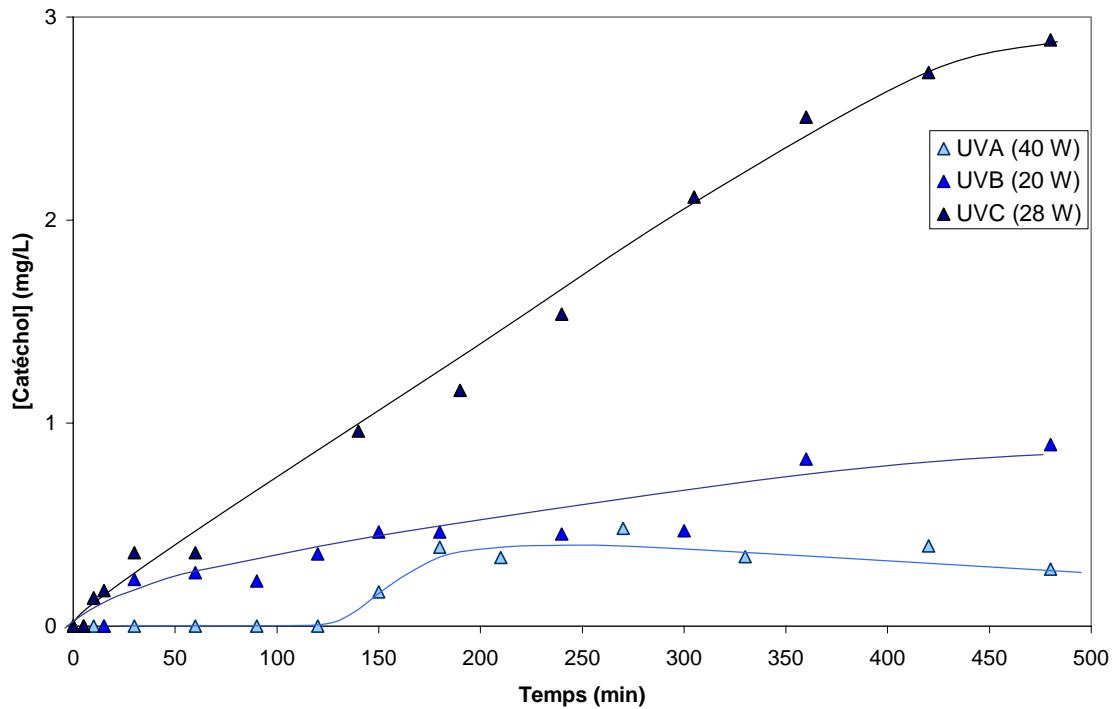


Figure 7: Apparition du catéchol dans le réacteur RPM avec l'aiguilleté 10% avec les différentes lampes

La concentration en catéchol au bout de 480 minutes est plus importante lors de l'expérience menée sous irradiation UVC. Elle est trois fois supérieure à celle mesurée sous irradiation UVB, et dix fois supérieure à celle mesurée lors d'une irradiation UVA. Deux hypothèses sont envisageables pour expliquer cette augmentation de la concentration en catéchol :

- Le catéchol est généré en quantités plus importantes lors de la dégradation par les UVC que lors de la dégradation en présence de rayonnement UVB et UVA.
- Le catéchol est généré en quantités équivalentes mais n'est pas dégradé par les UVC. Il s'accumule en solution et à la surface du catalyseur.

Cette seconde hypothèse paraît probable. Si le phénol absorbe à 254 nm, il n'en va pas de même pour le catéchol (voir Chapitre 2, 4.1, figure 13). Celui-ci est formé suite à la dégradation du phénol. Il n'absorbe pas ou peu de rayonnement UVC et n'est donc pas sujet à la dégradation photochimique. De plus, on a suggéré précédemment que le catalyseur semblait être inactif pour la dégradation du phénol sous irradiation UVC. Le catéchol formé

n'a donc pas de voie d'élimination et s'accumule dans le milieu. Il pourrait être responsable d'une part de la coloration jaune. Des auteurs¹⁹⁶ ont aussi constaté l'apparition d'une couleur jaune en solution lors de la photolyse du phénol à 254 nm. Ils ont attribué cette coloration à des complexes polyaromatiques formés par condensation des sous-produits de dégradation du phénol. Le catéchol, qui n'est pas éliminé du milieu réactionnel, pourrait être en partie à l'origine de la formation de ces composés.

La concentration en hydroquinone a aussi été suivie pour voir si les quantités détectées en solution sont, comme dans le cas du catéchol, influencées par la longueur d'onde de l'irradiation. Les résultats sont fournis Figure 8.

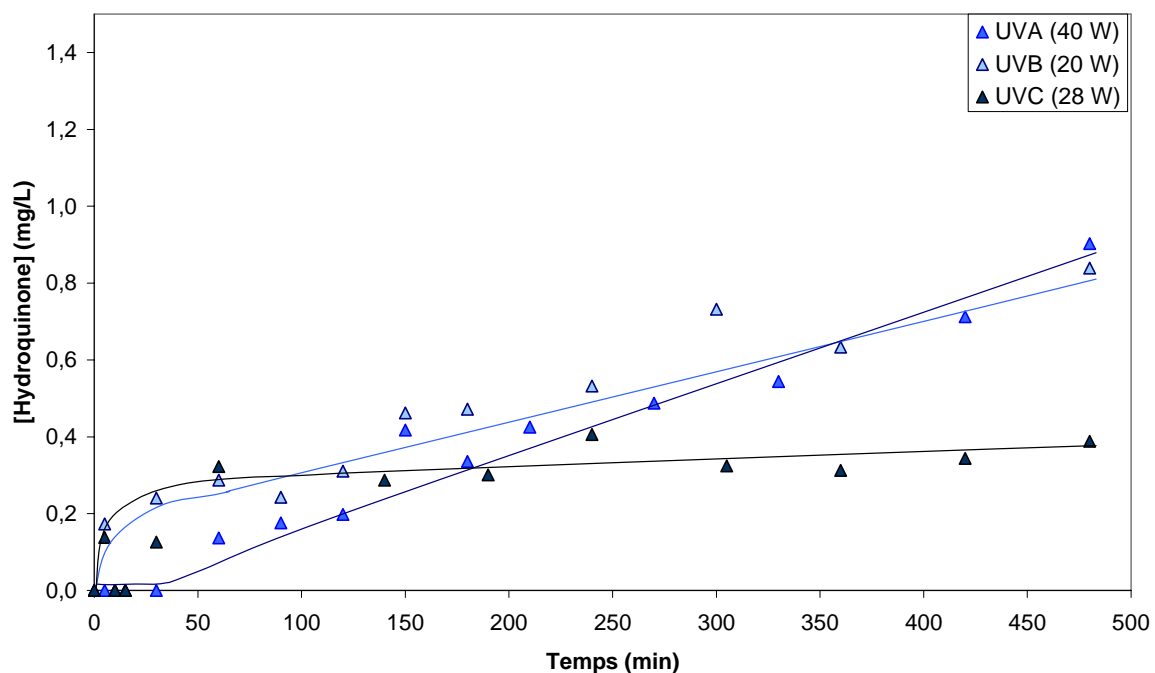


Figure 8 : Apparition de l'hydroquinone dans le réacteur RPM avec l'aiguilleté 10% avec les différentes lampes

La concentration en catéchol augmente nettement lors des expériences menées sous irradiation UVC alors qu'il n'y a pas de différence flagrante pour l'hydroquinone. L'hydroquinone est en équilibre en solution avec la benzoquinone, qui absorbe beaucoup les UVC à 254nm. Sa dégradation photochimique est donc possible. Contrairement au catéchol, l'hydroquinone dispose d'une voie d'élimination et ne s'accumule pas dans le milieu. De plus, des auteurs ont remarqué une dégradation de l'hydroquinone sous irradiation UVC¹⁹⁶. Il a alors été constaté¹⁹⁷ la formation de composés organiques à deux cycles, voir plus lors de la photolyse UV du phénol à 254 nm. Il est possible que de tels composés soient formés dans notre cas, mais ils n'ont pas été détectés.

1.2.3 Utilisation de photons UVC pour la dégradation du phénol : photocatalyse ou photochimie ?

Il a été montré que l'irradiation UVC peut provoquer une dégradation rapide du phénol. L'irradiation UVC ne paraît pas être en mesure d'activer les catalyseurs aiguilleté 10% et 1049, mais pourrait constituer une bonne solution d'optimisation du réacteur si elle pouvait activer un autre catalyseur, par exemple l'aiguilleté Quartzel, qui développe une activité photocatalytique sous irradiation UVC. Pour pousser plus loin l'expérimentation avec l'irradiation UVC, les différents médias photocatalytiques ont été testés sous irradiation UVC pour la dégradation du phénol. Les cinétiques de dégradation obtenues sont fournies Figure 9.

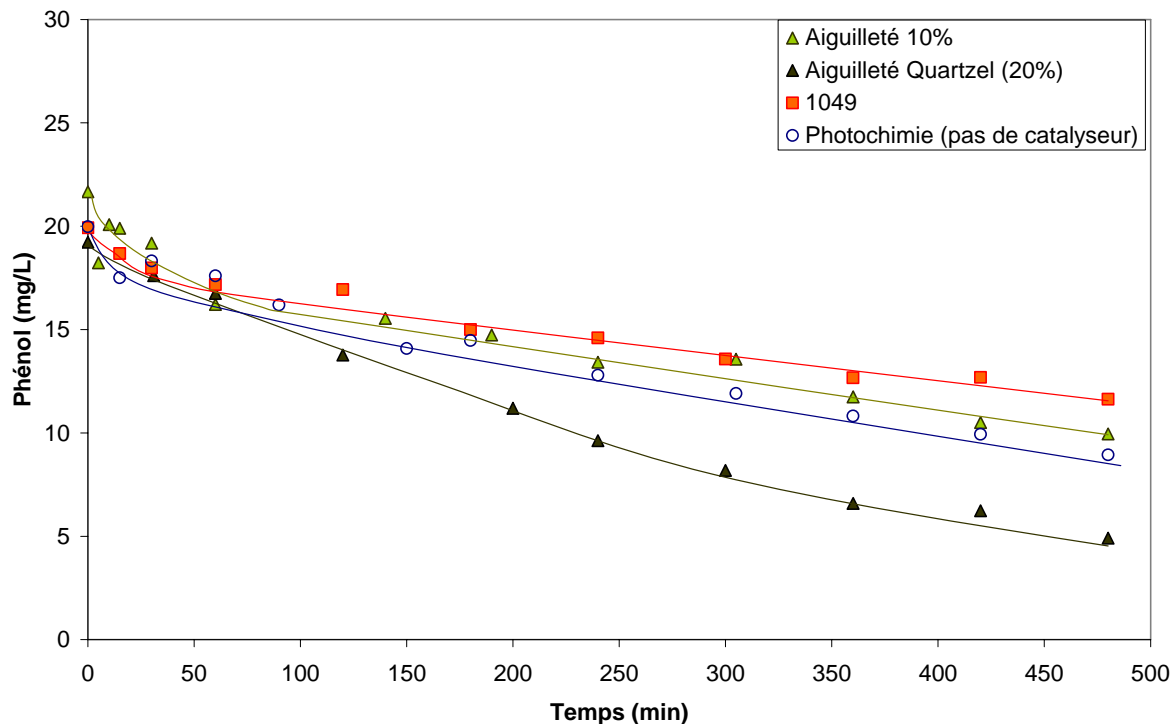


Figure 9 : Dégradation du phénol dans le réacteur RPM à $C_0=20$ mg/L sous irradiation UVC avec les différents catalyseurs.

Les cinétiques de dégradation pour le papier 1049 et l'aiguilleté 10% sont identiques à la photochimie, ce qui pourrait signifier que le catalyseur n'est pas ou très peu activé par la source d'irradiation. La courbe de dégradation par l'aiguilleté Quartzel, par contre, se détache nettement de la courbe de dégradation photochimique. Pour comprendre ce phénomène, l'absorption des UV par le phénol a été étudiée. L'absorbance UV-visible de solutions de

Chapitre 5

phénol à différentes concentrations (12,5 mg/L, 25 mg/l, 50 mg/L, 100 mg/L) a été déterminée dans une gamme de longueur d'onde couvrant les longueurs caractéristiques des sources d'irradiation du réacteur RPM (254, 312, et 365 nm) avec la formule de Beer-Lambert.

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon.L.c \quad (2)$$

Avec :

A : absorbance (sans unité).

$I_0(\lambda)$: intensité du faisceau avant traversée de la cuve (en nm).

$I(\lambda)$: intensité du faisceau après traversée (en nm).

ε : coefficient caractéristique de la substance (pour un solvant donné), appelé coefficient d'extinction molaire en (L/mol/cm).

L : épaisseur de la solution traversée (en cm).

C : concentration de l'espèce étudiée (en mol/L).

L'évolution de l'absorbance aux trois longueurs d'ondes caractéristiques des lampes testées a été mesurée. Les résultats obtenus sont présentés Figure 10.

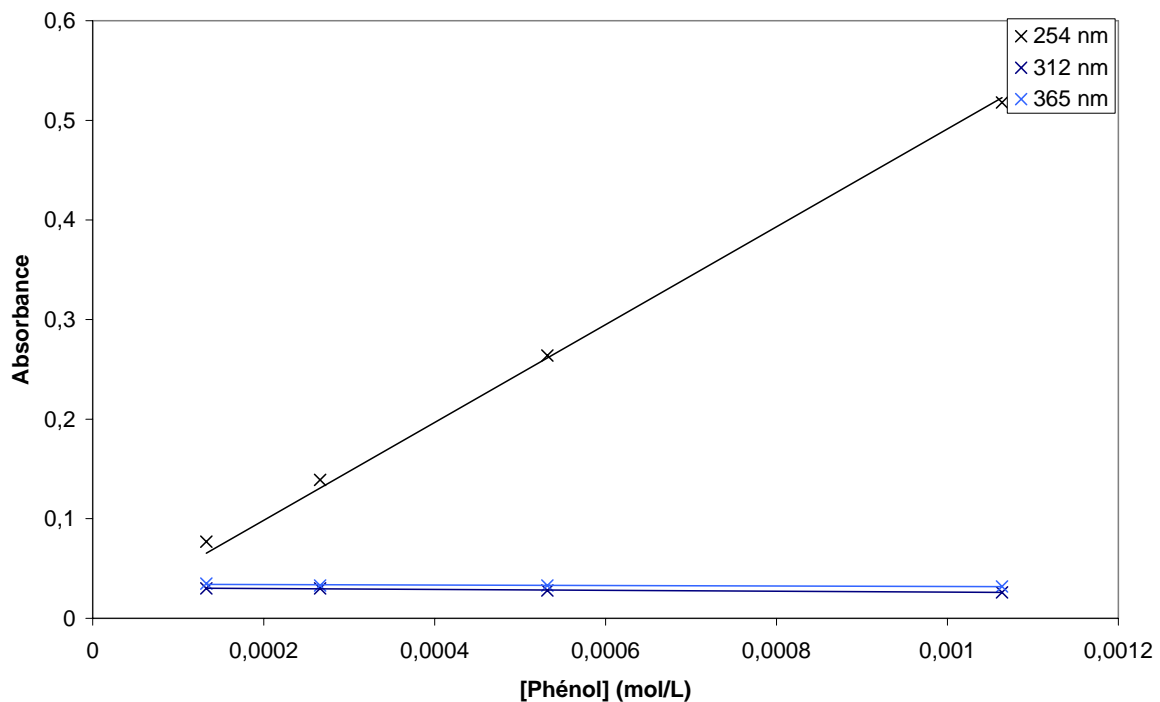


Figure 10: Absorbance à 254, 312 et 365 nm en fonction de la concentration en phénol.

L'épaisseur de la solution traversée est de 1 cm.

Chapitre 5

L'absorbance à 312 et 365 nm des solutions de phénol est nulle, dans la gamme de concentration étudiée. Les phénomènes d'absorption de photons par le phénol lors d'irradiations dans le domaine de l'UVA ou de l'UVB seront considérés comme négligeables. En revanche, pour les UVC, l'absorbance augmente linéairement avec la concentration. La pente de cette droite, d'équation $y = 491,45.x$, est le coefficient d'extinction molaire du phénol à 254 nm. ϵ est donné en $L.mol^{-1}$.

La cuve du spectromètre UV-visible à une profondeur de 1 cm. La connaissance du coefficient d'extinction molaire nous permet de prédire l'absorbance de solutions d'épaisseur différente. L'évolution de l'absorbance à 254 nm d'une solution de phénol en fonction de son épaisseur et de sa concentration est donnée Figure 11.

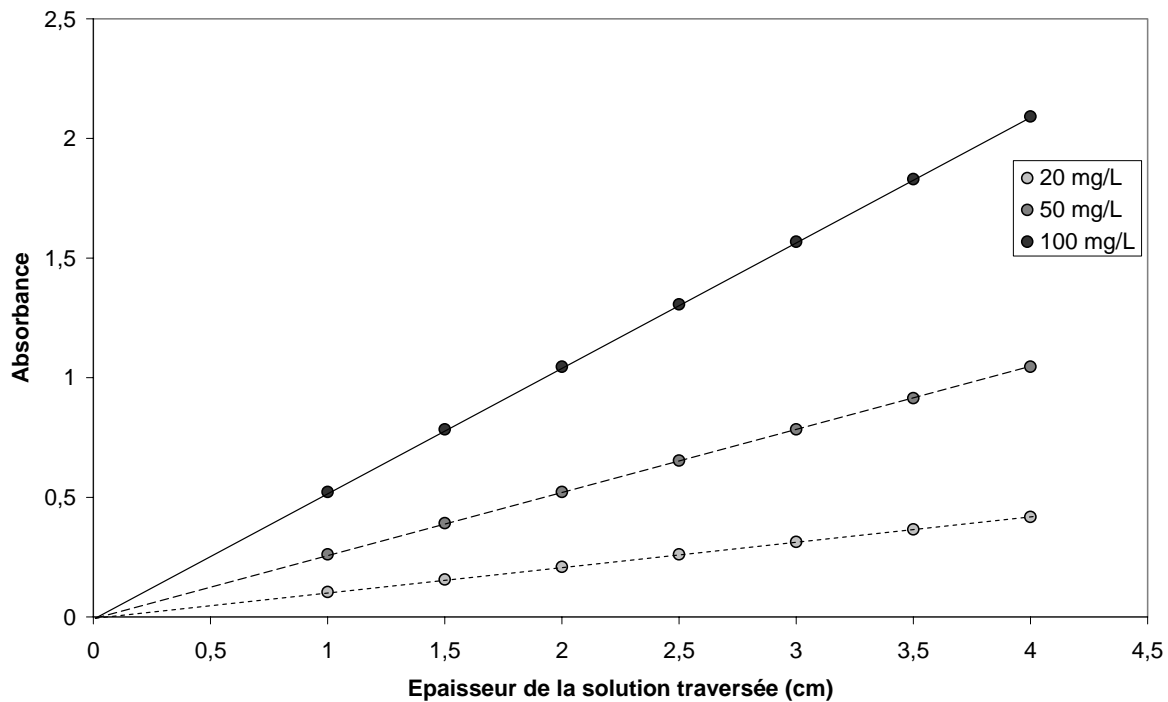


Figure 11: Absorbance à 254 nm de solutions de phénol en fonction de l'épaisseur de la solution traversée

La Figure 11 met en évidence l'influence de la concentration et de l'épaisseur de la solution traversée sur l'absorbance à 254 nm. Dans le RPM, le catalyseur supporté est situé à une distance de 2,5 cm environ de la source lumineuse. A partir de l'absorbance d'une solution de phénol d'une épaisseur de 2,5 cm concentrée à 20mg/L, on peut déduire le pourcentage de lumière absorbée par le phénol en réutilisant la formule de Beer Lambert :

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon.L.c \quad (2)$$

D'où il vient :

$$1 - \frac{I}{I_0} = 1 - 10^{-(\epsilon Lc)} \quad (3)$$

Le pourcentage de lumière absorbée à 254 nm, en fonction de l'épaisseur de la solution traversée, ou trajet optique, est calculé grâce à l'expression (3). Les valeurs obtenues ont été représentées Figure 12 ci-dessous.

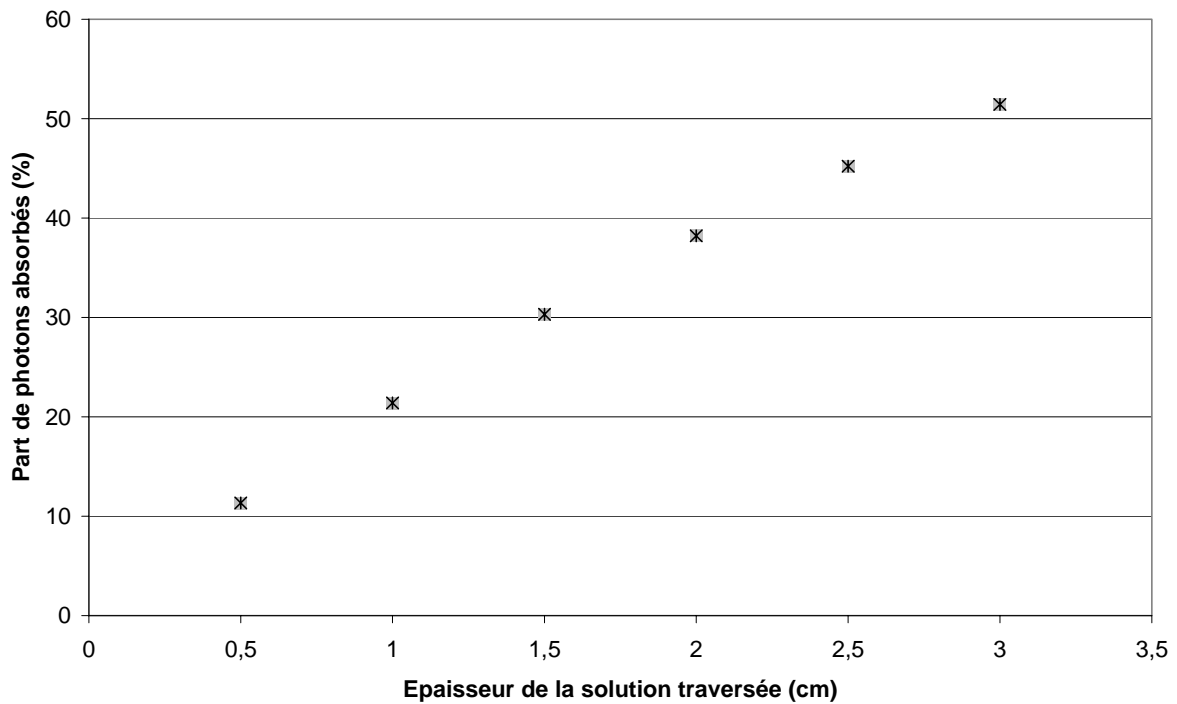


Figure 12: Evaluation de la part de photons ($\lambda = 254 \text{ nm}$) absorbés par une solution de phénol concentrée à 20 mg/L, en fonction de l'épaisseur de solution traversée

La proportion de photons absorbés augmente avec l'épaisseur de la solution traversée. A 2,5 cm de la source lumineuse, 45 % de la lumière est absorbée par le phénol présent en solution. Donc l'absorbance n'explique pas complètement l'inefficacité de la dégradation en présence d'UVC.

La Figure 9 indique d'ailleurs que la cinétique de dégradation sous irradiation UVC en présence d'aiguilleté Quartzel est supérieure à la cinétique de dégradation par photochimie seule. Ceci implique une activation du catalyseur par les photons UVC. Pour confirmer cette observation, la minéralisation du phénol par les différents catalyseurs avec irradiation UVC a

été étudiée. L'évolution de la concentration en carbone organique total en fonction du temps est représentée sur la Figure 13.

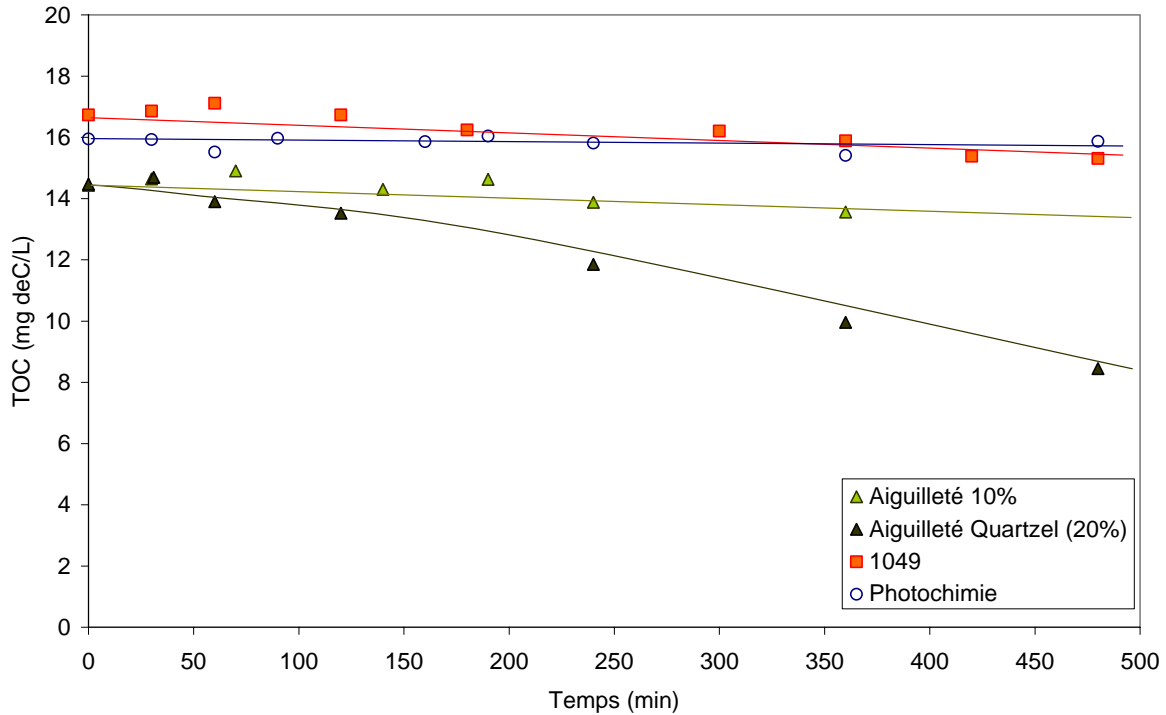


Figure 13 : Minéralisation du phénol dans le réacteur RPM sous irradiation UVC, en présence ou non de différents catalyseurs

En utilisant les UVC sans photocatalyseur, on observe une dégradation photochimique du phénol mais aucune minéralisation (voir la courbe « Photochimie »). L'allure des courbes d'évolution du COT est similaire en utilisant les photocatalyseurs 1049 ou aiguilleté 10%. Cette dernière expérience établit définitivement l'absence d'activation de ces deux médias par l'irradiation UVC dans nos conditions expérimentales.

En présence d'aiguilleté Quartzel en revanche, la vitesse de minéralisation du phénol est non nulle. Cela confirme que les UVC sont capables d'activer l'aiguilleté Quartzel. La présence d'aiguilleté Quartzel induit une dégradation du phénol plus rapide que par photochimie seule et permet sa minéralisation, impossible par photochimie. Cela met en évidence le rôle capital de la photocatalyse pour la destruction des intermédiaires réactionnels formés soit par photochimie du phénol, soit par dégradation photocatalytique. La photocatalyse est non sélective, contrairement à la photochimie qui ne peut dégrader que les composés présentant une absorbance à la longueur d'onde choisie.

Il a été montré que le phénol pouvait absorber 45% des photons émis à 254 nm (voir Figure 12). La quantité de TiO_2 supporté est équivalente sur média 1049 et sur aiguilleté 10% et égale à 20 g/m^2 . Dans le cas de ces deux catalyseurs utilisés sous irradiation UVC, seule l'action directe des photons sur les molécules de phénol qui les absorbent est mesurable. La quantité de TiO_2 supportée sur ces médias est trop faible pour atteindre une efficacité détectable liée à l'excitation par le flux lumineux résiduel irradiant le photocatalyseur. Dans le cas de l'aiguilleté Quartzel, la masse de TiO_2 supporté supérieure pourrait permettre de mieux utiliser la faible part de rayonnement qui frappe la surface du matériau photocatalytique. Seul l'aiguilleté Quartzel permet, dans ces conditions expérimentales (intensité lumineuse, rayonnement UVC, distance lampe catalyseur, dégradation de phénol à $C_0=20\text{mg/L}$), la dégradation du phénol par photochimie et photocatalyse, et la minéralisation les produits de la dégradation. La masse de TiO_2 supporté joue ici un rôle critique pour l'efficacité globale du procédé. C'est un effet qui a déjà été constaté par Chun et al.¹⁹⁸ dans le cas d'irradiation par UVC de solutions contenant du phénol et un photocatalyseur TiO_2 en suspension.

1.3 Influence de l'épaisseur de la lame d'eau.

La surface du catalyseur utilisé dans le réacteur RPM est située à une distance d'environ 2,5 cm à 3 cm de la source de radiation UV (suivant l'épaisseur du média photocatalytique). Même si le paragraphe précédent a montré que le phénol n'absorbait pas le rayonnement UVA, on a tout de même mis en évidence que l'intensité lumineuse reçue décroissait très rapidement avec la distance à la source (voir Tableau 4). La paroi du réacteur est située à 3,5 cm de la lampe, ce qui implique que la surface du catalyseur, en prenant en compte l'épaisseur du matériau, est située à une distance approximative de 2,5 cm de la source d'irradiation. Un support métallique grillagé a donc été confectionné et fixé à l'intérieur du réacteur en vue de supporter le catalyseur, non plus sur la paroi (Figure 14, 1), mais à une distance arbitraire de 1 cm de la source de rayonnement (Figure 14, 2).

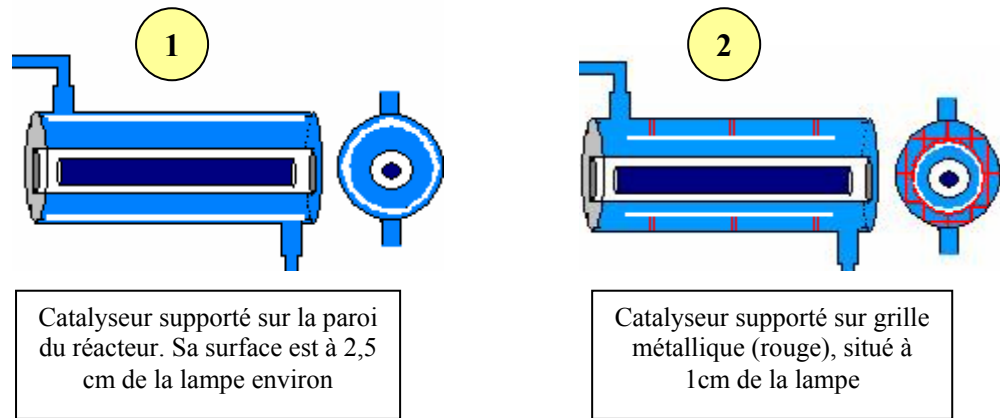


Figure 14 Schéma du réacteur RPM avec catalyseur supporté sur la paroi ou sur support métallique grillagé.

La dégradation du phénol a été réalisée sur le média 1049 supporté à 2,5 ou 1 cm de la source lumineuse. Le média photocatalytique a aussi été placé directement autour de la lampe, ce qui correspond à une distance lampe/photocatalyseur de 0 cm. Les cinétiques de dégradation obtenues ont été représentées Figure 15. L'irradiation est assurée par la source UVA.

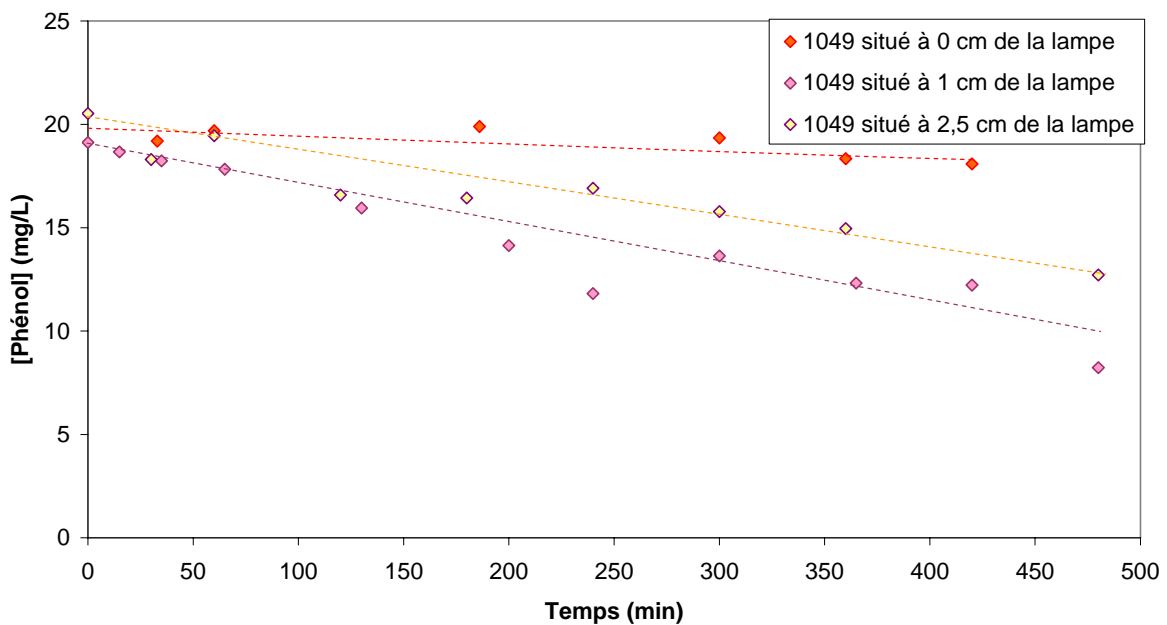


Figure 15 : Dégradation du phénol par média 1049 situé à 0 cm,1 cm et 2,5 cm de la source lumineuse dans le réacteur RPM

Il apparaît qu'à média photocatalytique équivalent, la cinétique de dégradation est améliorée lorsque l'on diminue dans une certaine mesure la distance lampe/photocatalyseur.

Cependant il ne faut pas réduire à zéro l'épaisseur de la lame d'eau circulant entre la lampe et le média photocatalytique. Ceci entraîne une diminution importante de la vitesse de dégradation. Le Tableau 8 récapitule les valeurs des vitesses calculées pour les différentes distances lampe/catalyseur étudiées.

Distance lampe/photocatalyseur (cm)	Vitesse moyenne de dégradation du phénol à 360 minutes (mg/L/min)
0	0,002
1	0,019
2,5	0,015

Tableau 8 : vitesse moyenne de dégradation du phénol calculée à plusieurs distances lampe/catalyseur dans le réacteur RPM.

La vitesse de dégradation est quasi nulle pour une lame d'eau d'épaisseur nulle circulant entre la source lumineuse et le catalyseur. La majorité du flux aqueux ne rentre pas en contact avec le catalyseur irradié. La vitesse de dégradation augmente pour une épaisseur de 1cm, puis diminue lorsque le catalyseur est éloigné d'avantage de la lampe.

La vitesse de dégradation décroît lorsque l'on approche ou que l'on éloigne trop la lampe du média photocatalytique. Il existe donc une distance optimale à laquelle placer le catalyseur par rapport à la lampe. La recherche de cet optimal nécessite le développement d'un support permettant de faire varier précisément la distance lampe/photocatalyseur dans le réacteur RPM. La conception d'un support de ce type devra faire l'objet d'études relevant du génie des procédés et visant à l'optimisation du réacteur RPM. Il apparaît cependant au travers de cette première démarche expérimentale que l'épaisseur de la lame d'eau circulant entre la lampe et le média photocatalytique peut être un paramètre de dimensionnement du réacteur ayant une importance non négligeable sur les cinétiques de traitement. L'épaisseur de la lame d'eau optimale sera certainement liée à la puissance de la source lumineuse, à son spectre d'irradiation et aux composés contenus dans l'effluent à traiter.

2 Utilisation de différents réacteurs pilotes pour l'étude de l'influence des paramètres de régime d'écoulement et de géométrie sur la dégradation du phénol.

La géométrie radiale du photoréacteur a été envisagée après l'étude au laboratoire de réacteurs pilotes existants, notamment un réacteur TFFBR doté d'un lit en escalier, et un réacteur CPC. Ces réacteurs, de géométrie différente, ont été utilisés pour déterminer l'influence de certains paramètres non concernés par le réacteur RPM comme l'influence du débit de recirculation de l'effluent. La validation de la géométrie du réacteur RPM a pu être effectuée par comparaison avec le réacteur TFFBR utilisant la même source d'irradiation et la même surface de média photocatalytique. Dans cette partie, les résultats sont précédés d'un rappel des caractéristiques techniques de chacun des réacteurs.

2.1 Caractéristiques techniques des différents réacteurs

Le Tableau 9 regroupant les principales caractéristiques techniques des réacteurs photocatalytiques de cette étude a été fourni dans le chapitre 2 « Matériel et méthodes » (voir Chapitre 2, 3.4). Pour faciliter la lecture de l'ensemble, il est présenté à nouveau dans ce chapitre.

Réacteur	Volume total (L)	Volume Irradié (L)	Volume Irradié / Volume total	Type de catalyseur	Géométrie	Eclairage	Intensité lumineuse émise par les lampes (mW/cm ²)	Intensité lumineuse reçue, mesurée sur le catalyseur (mW/cm ²)
Batch	1	1	1	TiO ₂ Suspension ou supporté	Irradiation radiale interne	Philips HPK 125 W	45	4
TFFBR	5	0,75	0,15	Supporté	Irradiation externe	3*UVA Philips 24 W	12,3 (pour une lampe)	2,1
RPM	15	2,4	0,16	Supporté	Irradiation radiale interne	Philips UVA 40 W	6,4	0,9
						Philips UVB 20 W	13,9	1,3
						Philips UVC 25 W	19	3,4
CPC	25	6,3	0,252	Supporté sur papier non tissé 1049	Irradiation externe	12*UVA Philips 24 W	12,3 (pour une lampe)	1 < I < 2

Tableau 9: Caractéristiques techniques des différents réacteurs. Les intensités lumineuses indiquées pour les lampes ont été mesurées par le radiomètre VLX à la longueur d'onde de leur principal pic d'émission.

Les intensités lumineuses émises et reçues par les différents types de réacteurs ont été mesurées avec le radiomètre VLX, en utilisant la sonde à 365 nm. Seules les intensités lumineuses des sources UVB et UVC du réacteur RPM ont été mesurée avec les sondes à 312 et 254 nm respectivement. Le réacteur RPM étant le seul réacteur pouvant être irradié par plusieurs types de sources lumineuses, les expériences utilisées pour bâtir une comparaison entre les réacteurs ont été menées sous irradiation UVA.

2.2 Influence du débit : réacteur CPC

2.2.1 Résultats cinétiques

La pompe magnétique équipant le réacteur CPC permet des variations assez importantes de débit de recirculation de l'effluent traité. Le flux d'effluent entrant dans les tubes irradiés par les photons provenant des lampes ou du collecteur peut varier de 5 à

18 L/min. L'influence du débit sur les cinétiques de traitement est une information intéressante en vue du dimensionnement d'un procédé de traitement photocatalytique.

Les expériences suivantes ont été réalisées dans le réacteur CPC, équipé d'un collecteur portant 5 tubes à barreaux coaxiaux recouverts de Média 1049. Le volume de solution traité est de 25 L et la concentration initiale en phénol est fixée à 20 mg/L. La Figure 16 ci-dessous présente les cinétiques de dégradation du phénol obtenues aux débits de recirculation étudiés.

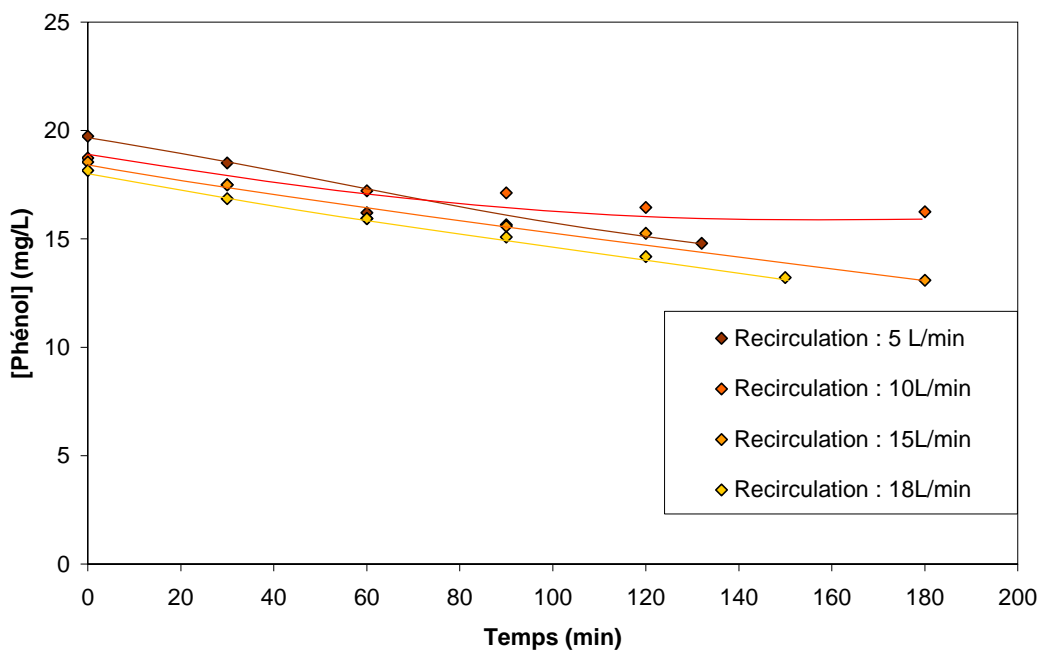


Figure 16 : Dégradation du Phénol par média 1049 dans le réacteur CPC à différents débits de recirculation. Le volume de solution traité est de 25L

Les courbes obtenues sont d'allure semblable. Pour plus de précision, les vitesses moyennes de dégradation du phénol ont été calculées et rassemblées dans le Tableau 10.

Débit de recirculation (L/min)	Vitesse moyenne de dégradation du phénol à 120 minutes (mg/L/min)
5	0,037
10	0,019
15	0,033
18	0,027

Tableau 10 : vitesse moyenne de dégradation du phénol calculée à différents débits de recirculation de la solution dans le réacteur CPC.

Comme le montrent le Tableau 10 et la Figure 16, il n'y a pas de corrélation nette entre la vitesse moyenne de dégradation calculée sur 120 minutes et le débit de recirculation de l'effluent à traiter dans le réacteur CPC.

2.2.2 Influence sur le régime d'écoulement

Lorsque l'on augmente le débit de recirculation, on augmente la vitesse du fluide dans le réacteur et donc la turbulence. La turbulence du fluide favorise le transfert de masse au sein de la solution et donc le transfert des molécules de phénol à la surface du catalyseur. Le changement de débit pourrait engendrer une différence de turbulence suffisante pour modifier la mise en contact du polluant et du catalyseur. Pour comprendre pourquoi le débit n'a pas eu d'influence dans la gamme de variation considérée, le nombre de Reynolds a été calculé dans un tube du collecteur. Le nombre de Reynolds caractérise la nature du régime d'un écoulement (laminaire, transitoire ou turbulent) dans une canalisation. Il représente le rapport entre forces d'inertie et forces visqueuses qui s'exercent dans le fluide. Le nombre de Reynolds est un nombre sans dimension dont l'expression est la suivante :

$$Re = \frac{\rho V h}{\mu} \quad (4)$$

Avec :

ρ : masse volumique de l'eau (kg/m^3)

μ : Viscosité dynamique de l'eau ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)

V : vitesse de l'eau (m/s)

h : dimension caractéristique de la géométrie de l'écoulement (diamètre dans le cas d'une canalisation ou d'un tuyau de section circulaire).

A 25°C le rapport $\frac{\rho}{\mu}$ de l'eau a une valeur de $1,116 \cdot 10^6 \text{ s/m}^2$. Un tube de collecteur a

les dimensions suivantes :

- Diamètre du tube : 6 cm

- Diamètre du barreau interne : 4 cm

Avec ces caractéristiques on calcule les vitesses d'écoulement correspondantes aux différents débits que l'on a testés :

$$V_{5 \text{ L/min}} = 0,04 \text{ m/s}$$

$$V_{18 \text{ L/min}} = 0,14 \text{ m/s}$$

On choisit comme dimension caractéristique l'épaisseur de la bande de fluide comprise entre le barreau et le tube ; elle est de 1 cm.

D'où il vient :

$$Re_{5\text{ L/min}} = 421,4$$

$$Re_{18\text{ L/min}} = 1517,8$$

Lorsque le nombre de Reynolds est inférieur à 2000, on est dans le cas d'un écoulement laminaire. Le contact entre polluant et catalyseur n'est pas amélioré à débit fort de 18L/min par rapport au débit faible de 5 L/min. Il faudrait pouvoir augmenter le débit du fluide au delà de 20 L/minute pour changer le régime d'écoulement dans les tubes. On constaterait alors peut être une accélération de la cinétique de dégradation due à la variation du débit. Dans la gamme de débit étudiée, ce paramètre n'a que peu d'influence sur les cinétiques de dégradation.

2.2.3 Démonstration de l'indépendance de la cinétique de dégradation vis-à-vis du débit.

Le principe du réacteur CPC est présenté au chapitre 2, 3.2. Un schéma du réacteur en fonctionnement solaire, élaboré par la Plateforme Solaire d'Almeria (PSA), est fourni par la Figure 17. Une photo du prototype définitif est fournie en Annexe 4.

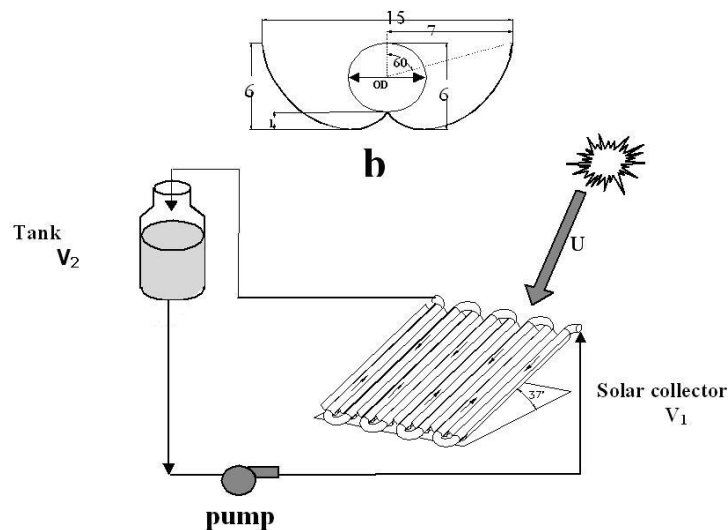


Figure 17 : Schéma du réacteur CPC fourni par la plateforme solaire d'Almeria.

Le collecteur, partie irradiée du système, est un réacteur en écoulement piston. Il est relié au réservoir de l'effluent à traiter. Une pompe assure la recirculation. L'ensemble est donc assimilable à un réacteur "Batch". Compte tenu de la relativement faible concentration en phénol, la réaction de dégradation est d'ordre apparent égal à 1⁵⁰. Les concentration C_{A0} et

Chapitre 5

C_A en entrée et en sortie de collecteur sont liées par l'équation de premier ordre apparent suivante, obtenue après intégration de l'équation différentielle de vitesse :

$$C_A / C_{A0} = \exp(-kt) \quad (5)$$

A cause de la recirculation via le réservoir, C_{A0} varie avec le temps selon l'expression (6) qui traduit une agitation parfaite du réservoir :

$$-V_2 (dC_{A0} / dt) = Q (C_{A0} - C_A) \quad (6)$$

où V_2 est le volume du réservoir et Q le débit d'écoulement.

L'équation (6) implique que la vitesse $-(dC_{A0} / dt)$ dans V_2 est égale à une vitesse moyenne :

$$-(dC_{A0} / dt) = Q / V_2 (C_{A0} - C_A) = (C_{A0} - C_A) / \Delta t_2 \quad (7)$$

où Δt_2 est le temps de séjour dans le réservoir de volume V_2

En combinant les équations (5) et (6), on obtient :

$$-V_2 (dC_{A0} / dt) = Q [C_{A0} - C_{A0} \exp(-kV_1 / Q)] = Q C_{A0} [1 - \exp(-kV_1 / Q)] \quad (8)$$

où V_1 est le volume du collecteur, c'est-à-dire le volume irradié du réacteur.

L'intégration de l'équation différentielle (8) donne :

$$[C_{A0}]_{\text{final}} = [C_{A0}]_{\text{initial}} \exp[-(1 - \exp(-kV_1 / Q)) \cdot [Q \cdot t / V_2]] \quad (9)$$

Si le débit Q est élevée et si kV_1 n'est pas trop grand, l'équation (9) peut être simplifiée car la fraction $(-kV_1/Q)$ est petite :

$$\exp(-kV_1 / Q) = \exp(-\varepsilon) \approx 1 - \varepsilon = 1 - kV_1 / Q \quad (10)$$

d'où :

$$[C_{A0}] = [C_{A0}]_{\text{initial}} \exp [(-kV_1 / Q) \cdot (Q / V_2) t] = [C_{A0}]_{\text{initial}} \exp (-k(V_1 / V_2) t) \quad (11)$$

le temps de résidence t_R dans le collecteur CPC est égal à :

$$t_R = [V_1 / V_T] t = [V_1 / (V_1 + V_2)] t = [r / (1 + r)] t$$

$$\text{avec : } r = V_1 / V_2 \quad (12)$$

Par suite, l'équation (11) devient :

$$C_{A0} = [C_{A0}]_{\text{initial}} \exp[-((1+r) / r) k t_R] \quad (13)$$

En déterminant le rapport r d'après la géométrie du réacteur, il est possible de calculer la constante cinétique de premier ordre k d'après les variations de concentration en fonction du temps de résidence.

D'après l'équation finale (13), il apparaît que la cinétique de disparition du phénol est indépendante du débit comme illustré par la Figure 16 et que le photoréacteur (collecteur + réservoir) se comporte effectivement comme un réacteur fermé à agitation parfaite ou "Batch".

2.2.4 Conclusions concernant la non-influence du débit sur la cinétique

Bien que l'effluent s'écoule en régime laminaire dans les tubes du collecteur, ce qui pourrait nuire aux transferts de masse entre le polluant, l'oxygène et le catalyseur et étant donné que la vitesse de dégradation est indépendante du débit de recirculation, on peut en tirer les conséquences suivantes :

- 1- Il est inutile de travailler à un débit élevé, voisin du maximum autorisé par la pompe (18 L/min), qui pourrait conduire à son usure prématurée et à des tensions au niveau des joints de tubes.
- 2- Il est avantageux d'employer un débit de recirculation limité pour les raisons suivantes.
 - a. Un débit faible soumettra les catalyseurs supportés à une érosion moins forte liée l'écoulement de l'effluent. Le lit catalytique conservera ses propriétés plus longtemps.
 - b. Le régime laminaire pourrait induire des limitations cinétiques liées à la diffusion. Elles sont en partie compensées par l'agitation de l'effluent au passage dans les raccords en U reliant les tubes de verre entre eux.
 - c. Un débit élevé entraînerait une surconsommation énergétique de la pompe qui ne se traduirait pas par une augmentation de la vitesse (voir Equation (9)).

2.3 Influence de la géométrie

Des solutions de phénol de même volume 15 L et de même concentration 20mg/L ont été traitées par le réacteur TFFBR à géométrie escalier et le réacteur RPM à géométrie radiale. Les échantillons de matériaux photocatalytiques 1049 utilisés dans ces réacteurs sont de même dimension. Afin de comparer ces deux géométries en s'affranchissant aussi du paramètre « irradiation », la lampe UVA utilisée par le réacteur RPM a été installée dans le couvercle du réacteur TFFBR. Les réacteurs utilisent donc la même quantité de catalyseur, sont irradié par la même source lumineuse et traitent la même quantité de solution de phénol. Les cinétiques de dégradation obtenues apparaissent sur la Figure 18.

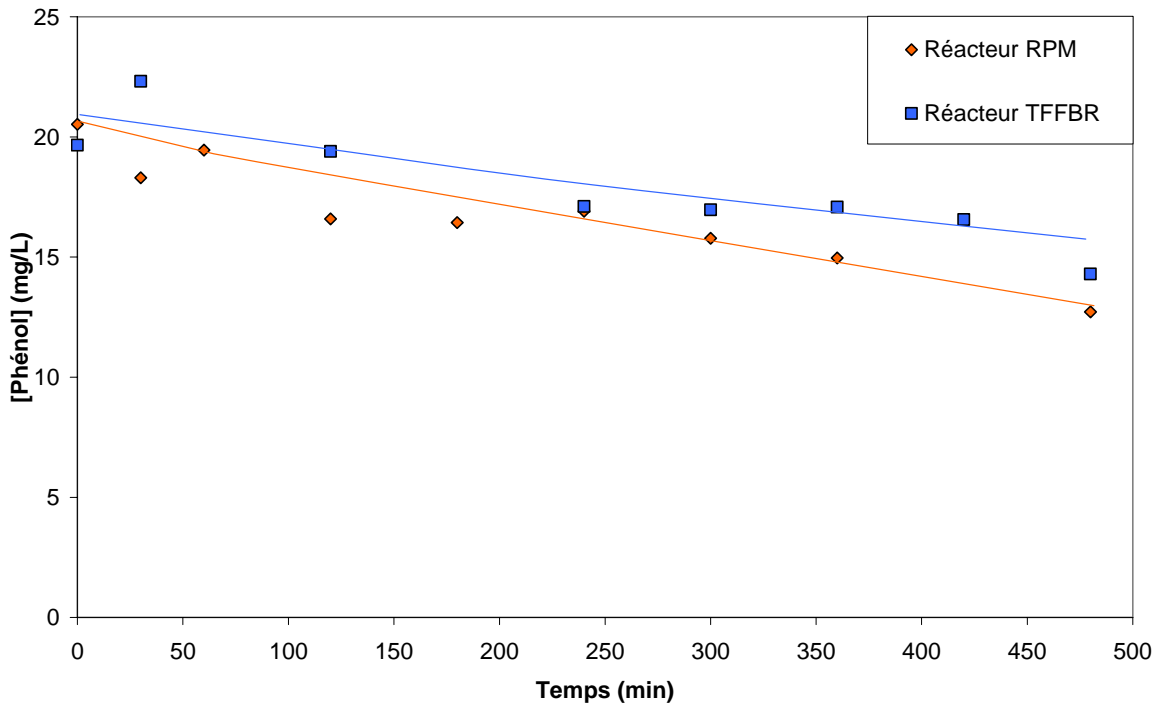


Figure 18 : Cinétiques de dégradation de solutions de phénol identiques (Volume = 15 L, [Phénol] = 20 mg/L) par les réacteurs RPM et TFFBR équipés de la même lampe et d'échantillons de média 1049 de même dimension

Les courbes de dégradation ont une allure relativement proche, mais le réacteur RPM semble dégrader plus rapidement le phénol. Pour valider cette observation, les vitesses moyennes de dégradation ont été calculées sur 420 minutes, et sont fournies par le Tableau 11.

Réacteur	Vitesse moyenne de dégradation du phénol à 120 minutes (mg/L/min)
RPM	0,007
TFFBR	0,015

Tableau 11 : vitesses moyennes de dégradation de solutions de phénol identiques (Volume = 15L, [Phénol] = 20mg/L) par les réacteurs RPM et TFFBR équipés de la même lampe et d'échantillons de média 1049 de même dimension

La vitesse de dégradation calculée dans le TFFBR est égale à 50% de celle obtenue en utilisant le réacteur RPM. A catalyseur, irradiation et volume traité identiques, la dégradation du phénol est deux fois plus rapide dans le réacteur à géométrie radiale. Cette tendance est confirmée par les cinétiques de minéralisation, elles aussi supérieures dans le réacteur RPM, comme l'indique la Figure 19.

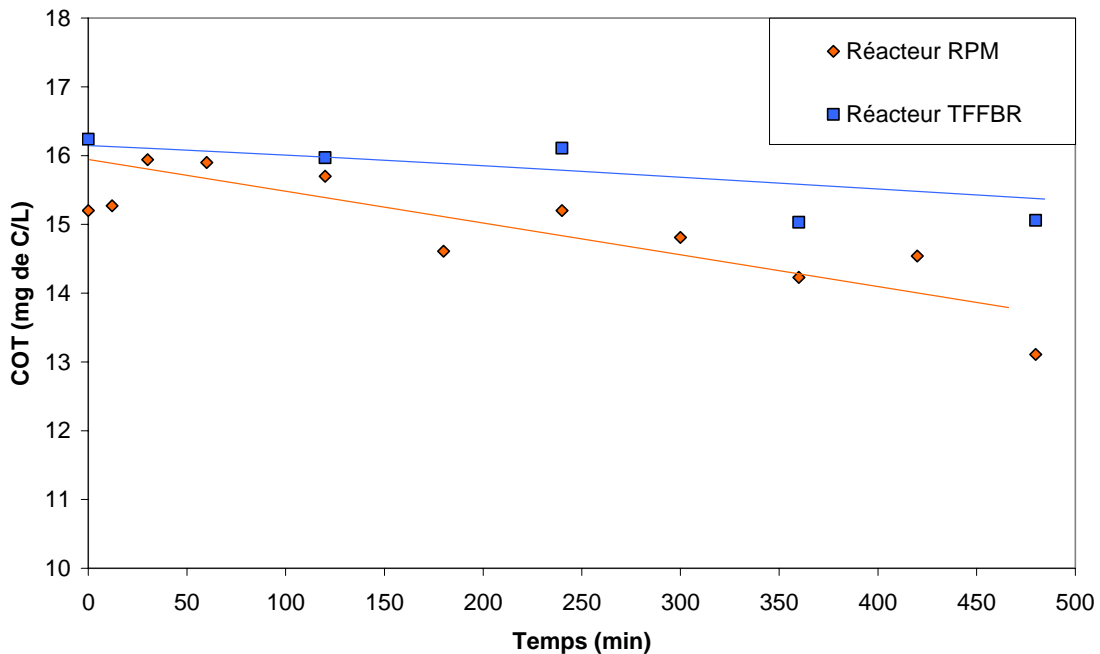


Figure 19 : cinétiques de minéralisation de solutions de phénol identiques (Volume = 15L, [Phénol] = 20mg/L) par les réacteurs RPM et TFFBR équipés de la même lampe et d'échantillons de média 1049 de même dimension

Pour la minéralisation comme pour la dégradation du phénol, le réacteur RPM développé par le LACE se révèle plus rapide que le TFFBR. Pourtant, des échantillons de catalyseur identiques irradiés par la même source lumineuse ont été utilisés. La géométrie radiale est donc plus efficace que la géométrie escalier, et permet une meilleure activation du

catalyseur. Ce phénomène est lié aux pertes de lumière subies par le réacteur escalier malgré son couvercle réfléchissant. La géométrie radiale permet d'utiliser une plus grande proportion des photons UVA émis par la lampe. De plus, l'efficacité de cette géométrie peut encore être augmentée par diminution de l'épaisseur de la lame d'eau comme cela a été prouvé au paragraphe 1.3.

3 Comparaison de l'efficacité de différents réacteurs pilotes pour la dégradation du phénol

3.1 Comparaison des cinétiques de dégradation

Les réacteurs utilisés dans cette étude sont au nombre de quatre. Les cinétiques de dégradation observées dans leurs conditions usuelles de fonctionnement ont été comparées. Les conditions usuelles correspondent à un volume de solution de phénol traité, choisi dans la gamme de volume que chaque appareil est en mesure de traiter et sensé refléter le fonctionnement «normal» de chacun des réacteurs. Plus le réservoir du prototype est grand, plus le volume choisi est important. Les volumes des solutions de phénol dégradées dans chacun des réacteurs pour cette comparaison sont récapitulés ci-dessous :

- réacteur Batch 1L : 1L
- Réacteur TFFBR à géométrie escalier : 5L
- Réacteur CPC : 25L
- Réacteur RPM : 15L

Les réacteurs ont été utilisés pour dégrader les volumes cités précédemment, en utilisant le média photocatalytique 1049, irradié par les sources UVA de chacun des appareils. La concentration initiale choisie est de 20 mg/L. Les cinétiques de dégradation du phénol observées dans les différents réacteurs ont été représentées sur la Figure 20.

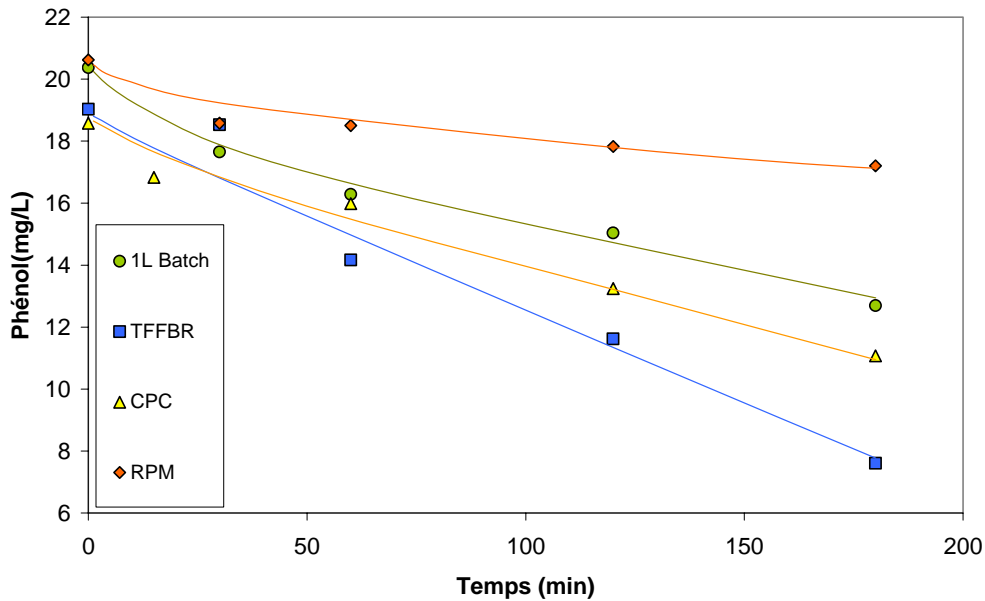


Figure 20 : dégradation photocatalytique du phénol réalisée dans quatre photoréacteurs différents : 1L Batch, TFFBR, CPC et RPM.

Dans les conditions usuelles choisies, la concentration en phénol diminue plus rapidement dans les réacteur CPC et TFFBR. Cependant, il est difficile de tirer des conclusions quant aux efficacités relatives de réacteurs ne fonctionnant pas avec le même volume d'effluent à traiter, la même surface de média photocatalytique ou le même dispositif d'irradiation. Pour contourner ces difficultés, certains paramètres peuvent être modifiés, comme le volume de la solution traité (si l'on excepte le réacteur Batch 1L)

Ces différents réacteurs possèdent des systèmes d'irradiation de conceptions différentes, ainsi que des volumes irradiés variables d'un prototype à l'autre. L'influence de ces deux paramètres, récapitulés dans le Tableau 12 pour chacun des réacteurs, a été étudiée avec des solutions de phénol de volume et de concentration égaux. Les cinétiques présentées par la Figure 21 ont toutes été menées sur média 1049, avec des solutions de phénol de 20L, concentrées à 20 mg/L.

Réacteur	Masse de média 1049 (g)	Masse de TiO ₂ (g)	Volume irradié (L)	Puissance électrique des lampes (W)
TFFBR	15,2	3	0,75	72
CPC	77,5	15,5	6,3	288
RPM	15,1	3	2,4	40

Tableau 12: masse de catalyseur, volume irradié et puissance électrique totale des différents réacteurs pilotes.

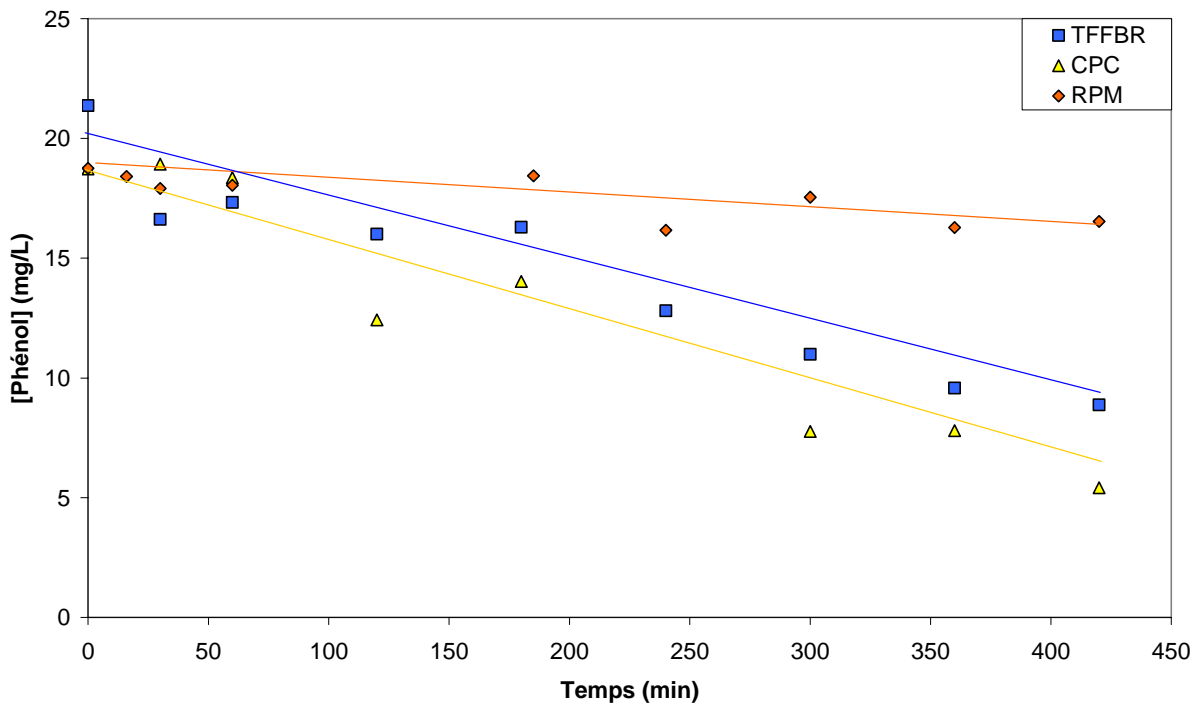


Figure 21 : dégradation de solutions de phénol de 20L par les réacteurs TFFBR, CPC et RPM. Les vitesses moyennes de dégradation obtenues sont données dans le Tableau 13.

Réacteur	vitesse moyenne de dégradation calculée à 420 minutes (mg/L/min)
TFFBR	0,030
CPC	0,034
RPM	0,005

Tableau 13 : Vitesses moyennes de dégradations mesurées lors de la dégradation de Solutions de phénol de 20 L par les réacteurs TFFBR, CPC et RPM

Chapitre 5

Le réacteur le plus rapide est celui qui a la plus grande puissance électrique (12*24W) et le volume irradié le plus important : le réacteur CPC. On peut constater que le réacteur TFFBR, qui dispose d'un volume irradié plus faible que le RPM mais d'une puissance électrique supérieure se révèle plus rapide que le RPM pour la dégradation d'une même solution de phénol. Pour expliquer ce résultat, une approximation de la valeur moyenne de l'intensité lumineuse reçue par le catalyseur a été calculée. Elle est de 2,1 mW/cm² pour le TFFBR, et de 1,2 mW/cm² pour le réacteur RPM. La puissance lumineuse reçue pourrait expliquer la différence d'efficacité, ainsi que l'épaisseur de la lame d'eau léchant le catalyseur. Elle est de 4mm environ dans le cas du réacteur TFFBR et de 2,5 cm dans le cas du réacteur RPM.

L'évolution de la vitesse de dégradation a été tracée sur la Figure 22 en fonction de la puissance électrique des lampes (Figure 22, 1), du volume irradié (Figure 22, 2), et de la surface de catalyseur utilisé (Figure 22, 3), dans chaque réacteur. Aucune relation linéaire franche n'a pu être dégagée.

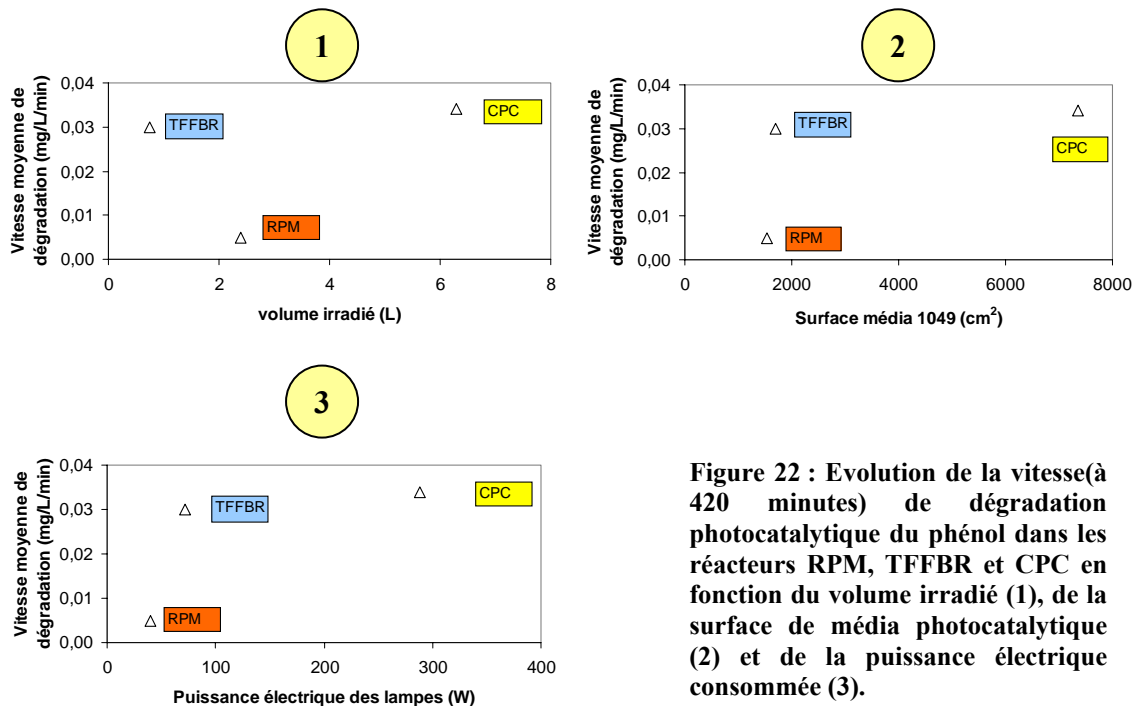


Figure 22 : Evolution de la vitesse (à 420 minutes) de dégradation photocatalytique du phénol dans les réacteurs RPM, TFFBR et CPC en fonction du volume irradié (1), de la surface de média photocatalytique (2) et de la puissance électrique consommée (3).

Les géométries trop différentes rendent délicate la comparaison de ces trois types de réacteurs pilotes. De plus la lampe utilisée dans le réacteur RPM étant différente de celles installée dans le CPC et le TFFBR, la variation des sources UV ne permet pas de comparer les réacteurs en ne faisant varier qu'un seul paramètre à la fois et en fixant les autres. Il faut bâtir

d'autres critères de comparaison plus résistants aux changements de géométrie et d'irradiation. C'est l'objectif du paragraphe 3.3, où seuls l'énergie consommée et le nombre de molécules de phénol dégradées par chacun des réacteurs en un temps donné ont été utilisés pour quantifier leur rendement énergétique. Auparavant, nous nous sommes intéressés à l'influence des réacteurs sur la production d'intermédiaires réactionnels lors de la dégradation photocatalytique du phénol, pour comprendre si le changement de milieu réactionnel, à catalyseur et polluant identique, influe sur le mécanisme de dégradation.

3.2 Comparaison des mécanismes réactionnels dans les différents réacteurs

L'étude des trois premiers intermédiaires réactionnels du phénol a été effectuée en utilisant le média 1049 dans les quatre réacteurs précédemment utilisés : 1L Batch, TFFBR, CPC et RPM. Le but de ce paragraphe est de déterminer l'impact de la géométrie et des conditions expérimentales sur la production de sous-produits de dégradation. Le polluant modèle et le catalyseur sont identiques dans chacun des réacteurs, mais le ratio polluant/catalyseur ou l'intensité lumineuse reçue changent d'un réacteur à l'autre. Les concentrations en benzoquinone, hydroquinone et catéchol ont été mesurées à différents avancements de la cinétique de dégradation dans chacun des réacteurs.

L'avancement de la réaction de dégradation est mesuré par la disparition du réactif initial, le phénol. A un instant t , l'avancement ξ_t de la réaction est calculé par l'expression (5) :

$$\xi_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (5)$$

Les taux de conversion ρ du phénol en chacun de ses sous-produits ont pu être calculés, à différents avancements de la dégradation, par la formule suivante :

$$\rho_{\text{sousproduit}} = \frac{C_{\text{sousproduit}}}{C_{\text{phénol initiale}}} * 100 \quad (6)$$

Les taux de conversion sont exprimés en pourcentage de la concentration initiale du phénol. Le Tableau 15 récapitule les taux de conversion du phénol en hydroquinone et benzoquinone pour un avancement de 20%, c'est-à-dire lorsque 20% du phénol initial a été

dégradé. Le Tableau 14 indique les taux de conversion en hydroquinone et benzoquinone pour un avancement de 50%, c'est à dire lorsque 50% du phénol initial a été dégradé. Les concentrations en catéchol étant négligeables, ils n'ont pas été reportés dans les tableaux.

Réacteur	Sous-produits	ρ (%)
Batch 1 L	Hydroquinone	5
	Benzoquinone	0,3
CPC	Hydroquinone	1,2
	Benzoquinone	1,4
TFFBR	Hydroquinone	3,2
	Benzoquinone	1,5
RPM	Hydroquinone	2,4
	Benzoquinone	1,7

Tableau 15 : Quantités de sous-produits formés exprimés en pourcentage de la concentration initiale en phénol, pour un avancement de 20%

Réacteur	Sous-produits	ρ (%)
Batch 1 L	Hydroquinone	4,9
	Benzoquinone	1,3
CPC	Hydroquinone	4,9
	Benzoquinone	1,5
TFFBR	Hydroquinone	5
	Benzoquinone	1,5
RPM	Hydroquinone	7
	Benzoquinone	1,8

Tableau 14 : Quantités de sous-produits formés exprimés en pourcentage de la concentration initiale en phénol, pour un avancement de 50%

Pour un avancement de 20%, l'hydroquinone est produite en quantité plus importante dans le réacteur 1L que dans les autres réacteurs. La benzoquinone est par contre produite en quantité plus faible dans ce même réacteur. Dans les trois réacteurs pilotes, les taux de conversion en hydroquinone et benzoquinone sont comparable lorsque 20% de la quantité initiale de phénol présente en solution a été dégradée.

Lorsque l'avancement de la réaction atteint 50% de la quantité de phénol initiale dégradée, on peut constater que la conversion du phénol en hydroquinone est 4 à 5 fois supérieure à la conversion en Benzoquinone dans chacun des réacteurs (excepté dans le RPM où elle est légèrement plus importante).

De manière plus globale, aux deux avancements étudiés et aux erreurs expérimentales près, la conversion du phénol en hydroquinone et benzoquinone a lieu dans les mêmes proportions quelque soit le réacteur considéré. Il est possible de conclure que le changement de conditions expérimentales (puissance lumineuse reçue par le catalyseur, ratio polluant/catalyseur, géométrie des réacteurs, etc.) a une influence sur les cinétiques de réaction, mais pas sur le mécanisme réactionnel.

3.3 Comparaison du rendement énergétique des différents réacteurs

Le rendement énergétique de chacun des réacteurs a été calculé pour la dégradation du phénol à 20 mg/L sur le média 1049. Nous avons constaté précédemment la difficulté à comparer trois photoréacteurs pilotes différents en termes de géométrie, de capacité de traitement, de volume irradié, d'irradiation, etc. Afin de s'affranchir des paramètres, la quantité d'énergie électrique (en kW.h) nécessaire pour dégrader une quantité de phénol donnée (en g, ou en mg de phénol) a été calculée pour chacun des réacteurs à partir des cinétiques de dégradation. La consommation électrique des lampes de chacun des réacteurs étant connue, il est possible d'évaluer l'énergie utilisée pour dégrader la quantité de phénol précédemment calculée.

En renouvelant ce calcul à différents instants de la cinétique de dégradation dans chacun des réacteur (par exemple : $t = 0$, $t = 30$ minutes, $t = 120$ minutes, $t = 180$ minutes) on obtient plusieurs couples {Energie électrique consommée, Quantité de phénol dégradée} pour chacun des réacteurs photocatalytiques. Les courbes reliant ces points sont représentées sur la Figure 23.

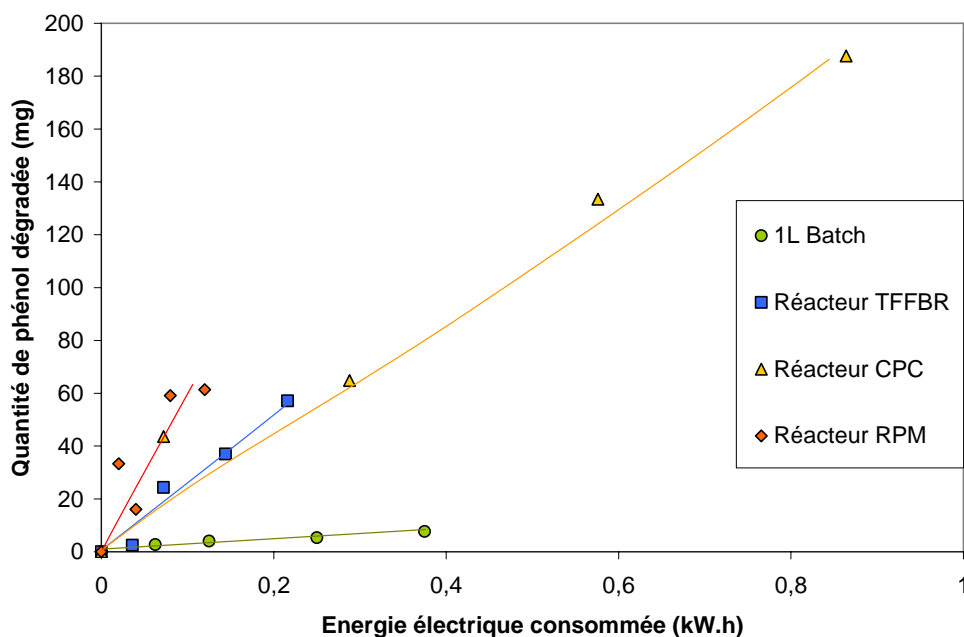


Figure 23 : Quantité de phénol dégradée en fonction de l'énergie électrique consommée pour les différents réacteurs de l'étude.

Ce type de calcul permet de comparer entre eux des réacteurs de taille diverses (de 1 à 40 L) et de géométrie différente. Il est possible de constater que l'efficacité énergétique du réacteur de laboratoire 1L Batch est très inférieure à celle des réacteurs pilotes. Sa puissance électrique est relativement élevée (125 W) pour des quantités de phénol dégradé réduites (volume limité à 1 L).

Par contre, les réacteurs pilotes ont des efficacités comparables. Le coefficient directeur de la droite obtenue est l'indicateur de l'efficacité énergétique. On peut constater que le réacteur ayant la meilleure efficacité énergétique semble être le prototype RPM : il utilise moins d'électricité pour dégrader une quantité de phénol donnée que le TFFBR ou le CPC. La géométrie radiale permet une meilleure utilisation des photons générés par la source lumineuse.

Toutes les expériences ayant servi à réaliser la Figure 23 ont toutes été effectuées en 180 minutes. On peut remarquer, en considérant le dernier point de chaque série, que la quantité de phénol dégradée par le réacteur RPM et TFFBR est similaire en 3 heures, avec une consommation énergétique supérieure pour ce dernier.

Par contre, si l'on compare le RPM avec le CPC, on constate qu'en trois heures la quantité de phénol dégradée est 3 fois plus importante, car le volume de solution de phénol épuré est supérieur. Si l'objectif est de traiter en un temps limité de grandes quantités d'eau polluée par le phénol, l'utilisation d'un réacteur CPC pourra se révéler être un bon choix, même si son efficacité énergétique est inférieure. Pour résumer, le RPM dégrade de faibles quantités de phénol en utilisant efficacement de faibles quantités d'énergie (0,12 kW.h), alors que le CPC dégrade pendant le même intervalle de temps de grandes quantités de phénol (3 fois plus) en utilisant de grandes quantités d'énergie (0,9 kW.h).

4 Conclusions

La caractérisation d'un nouveau réacteur pilote développé par le LACE, le prototype RPM a permis de dégager plusieurs informations importantes sur son fonctionnement.

- La dégradation du phénol est possible dans ce réacteur. Les expériences ont été arbitrairement menées avec des volumes traités de 15L mais le réservoir de grande taille permet de traiter des volumes d'effluents plus importants
- Les deux médias photocatalytiques implémentés dans le réacteur ont montré une efficacité proche lors de la dégradation de phénol sous irradiation UVA, dans la gamme de concentration expérimentale.
- L'utilisation de photons UVC paraissait être intéressante car les lampes UVC ont un rendement énergétique plus important que les lampes UVA ou UVB. Cependant, l'activation du catalyseur est beaucoup plus difficile qu'avec les UVA car les photons très énergétiques de longueur d'onde 254 nm sont absorbés par de nombreux composés organiques. Il en résulte la dégradation photochimique du phénol, et la formation d'intermédiaires colorés non minéralisables par photochimie. Par contre la réaction de photocatalyse n'a pas lieu sauf dans le cas de l'aiguilleté Quartzel, qui montre une activité photocatalytique sous irradiation UVC, probablement à cause de sa masse de TiO₂ plus importante que pour le 1049 et l'aiguilleté 10%. Quoiqu'il en soit, la photocatalyse s'avère plus délicate à mettre en œuvre sous irradiation UVC que sous irradiation UVA. Elle nécessitera, en cas d'application, un contrôle strict des conditions expérimentales (composés à traiter, catalyseur utilisé, intensité lumineuse émise par la lampe, épaisseur de la lame d'eau traversée par les photons) et des études préliminaires visant à évaluer sa faisabilité dans les conditions choisies.
- L'épaisseur de la lame d'effluent à traiter circulant entre la source d'irradiation et le catalyseur peut être optimisée en fonction des conditions expérimentales pour améliorer les cinétiques de dégradation du phénol dans le réacteur RPM.

D'autres types de photoréacteurs pilotes ont été utilisés pour étudier l'influence de paramètres relevant du domaine du génie des procédés comme le débit de recirculation de l'effluent, et valider la géométrie du réacteur RPM.

L'utilisation du réacteur CPC a permis de montrer que, dans la gamme de débits étudiés, le débit n'avait pas d'influence sur les cinétiques de traitement du phénol. Ce résultat a été relié au régime d'écoulement, qui reste laminaire sur le lit catalytique. Dans cette gamme de débit, l'utilisation d'un débit faible a été préconisée pour limiter l'usure mécanique du catalyseur.

L'utilisation du TFFBR avec la même source lumineuse et un échantillon de catalyseur de même dimension que le catalyseur RPM a permis de mettre en évidence l'efficacité de la géométrie radiale.

Dans la troisième partie, le prototype RPM, a été comparé en terme d'efficacité de traitement de solutions de phénol aux autres réacteurs pilotes préindustriels. La difficulté de comparer objectivement des réacteurs de taille et de géométrie différente a été discutée. Les différents pilotes ont finalement été évalués sur un critère de rendement énergétique, c'est-à-dire de quantité d'énergie électrique à investir pour accomplir la dégradation d'une quantité donnée de molécules de phénol. Ce critère a permis de s'affranchir des paramètres géométriques des réacteurs, ainsi que des conditions expérimentales variables d'un pilote à l'autre (surface de média photocatalytique, intensité lumineuse reçue, volume d'effluent traité). Le réacteur RPM à géométrie radiale a été validé et reconnu plus efficace d'un point de vue énergétique pour traiter une solution de phénol. Pour traiter des volumes d'effluent importants en un temps relativement court, comme par exemple dans le réacteur CPC, il est envisageable de faire fonctionner en série ou en parallèle plusieurs modules RPM. On pourra ainsi dégrader de grandes quantités de phénol en utilisant moins d'énergie que dans le réacteur CPC pour obtenir le même résultat final. Des études supplémentaires seront nécessaires pour dimensionner un procédé de traitement à plus grande échelle, mais l'efficacité du module initial a été prouvée.

5 Perspectives

A la suite de la caractérisation et de la quantification de l'efficacité du prototype RPM, il se dégage plusieurs axes de réflexion qui pourraient être abordés dans le cadre d'études ultérieures.

5.1 Optimisation de l'épaisseur de la lame d'eau

L'optimisation de l'épaisseur de la lame d'eau nécessitera le développement d'un support permettant de faire varier avec précision la distance lampe/photocatalyseur. Cette étude a mis en évidence l'existence d'un optimal, qui dépendra certainement des conditions expérimentales :

- puissance et longueur d'onde de l'irradiation
- nature du média photocatalytique
- nature et concentration des composés présents dans l'effluent

5.2 Passage d'un lit catalytique léché à un lit traversant ou hybride.

On pourrait imaginer un écoulement de l'effluent en lit léché mais avec un écoulement perturbé par des chicane recouvertes de média photocatalytique ou sur une garniture photocatalytique hélicoïdale. Le but est d'induire de la turbulence dans le réacteur pour un meilleur transfert de masse entre la solution à traiter et le catalyseur, sans subir trop de perte de charge. Cela permettrait en outre de placer plus de photocatalyseur à l'intérieur du module.

5.3 Traitement d'effluents réels

A présent qu'un procédé efficace a été développé pour le traitement de grands volumes de solution de phénol en laboratoire, l'application à d'autres types d'effluents pourra être envisagée sans se soucier de problématiques liées au réacteur en lui-même. Le traitement de solutions de phénol contenant des acides humiques pourra tout d'abord être effectué pour

déterminer si l'effet de l'introduction d'un perturbateur organique modèle permet le fonctionnement du réacteur dans de bonnes conditions d'efficacité. Dans le cas contraire, il sera possible de mettre en place des solutions simples et peu coûteuses permettant de maîtriser la composition de l'effluent à traiter. L'acidification de l'effluent en amont du procédé permet, par exemple, la précipitation des acides humiques et de la matière organique dissoute dans l'eau, ainsi que l'élimination, par dégagement de CO_2 , des ions carbonates et hydrogencarbonates pouvant piéger les radicaux hydroxyles formés à la surface du catalyseur. Ces études pourront permettre le développement d'un procédé complet de purification d'effluents aqueux, intégrant un module photocatalytique dans la chaîne de traitement.

La problématique du traitement d'effluents réels soulèvera sans doute d'importantes difficultés analytiques, mais il n'y aura plus alors à se soucier de la conception et de la caractérisation du procédé. Ce travail a, en ce sens, permis d'ouvrir la voie vers une application à plus grande échelle d'un procédé photocatalytique.

5.4 Utilisation de plusieurs RPM en série ou parallèle

L'efficacité énergétique du module RPM a été montrée au cours de ce travail. Il peut donc désormais être utilisé comme module élémentaire d'un procédé de plus grande envergure qui associerait en série ou en parallèle un nombre de réacteurs dépendant des besoins définis par l'utilisateur :

- débit à traiter
- concentration d'entrée de l'effluent en polluant à dégrader
- temps de séjour en fonction de l'abattement désiré
- mode de fonctionnement choisi : recirculation en circuit fermé (batch) ou piston avec ou sans recirculation, etc.

La caractérisation et la validation de l'efficacité du réacteur RPM ouvre des perspectives nouvelles pour le développement industriel de la photocatalyse. Le procédé est efficace, modulable, robuste, facile d'emploi et l'utilisation de catalyseurs supportés permet d'éviter la filtration et/ou la centrifugation de l'effluent en sortie du module photocatalytique.

Conclusions générales

Conclusions générales

Conclusions générales

L'objectif de ce travail était l'étude de matériaux photocatalytiques supportés permettant la suppression de l'étape finale de filtration (nécessaire lors de l'utilisation d'un catalyseur en suspension), et leur utilisation dans un réacteur d'échelle préindustrielle en vue du traitement d'effluents aqueux. Pour cette étude, le phénol a été choisi comme polluant organique modèle. Les acides humiques ont aussi été utilisés pour simuler la matière organique naturelle présente dans les eaux de rivière ou les eaux industrielles.

La réaction photocatalytique est un processus hétérogène qui nécessite l'adsorption des polluants à la surface du catalyseur. L'adsorption de phénol à la surface de catalyseurs à base de TiO_2 en suspension ou supporté a donc été étudiée. Les résultats obtenus en faisant varier plusieurs paramètres (température, concentration initiale, nature du support de TiO_2 , présence d'un composé perturbateur) ont été discutés et permettent de prévoir certains comportements observés lors de la dégradation. Il a notamment été prouvé que la présence d'un support pouvait très nettement modifier l'adsorption de composés sur le catalyseur en modifiant la répartition des charges de surface. Dans notre cas, la présence de support silice (aiguilletés de silice) ou de liant silicique (média 1049) ont impliqué des comportements différents de celui de TiO_2 utilisé en suspension pour l'adsorption du phénol, et des acides humiques. Ces effets sont à mettre en relation avec le pH de l'effluent traité, le PZC du catalyseur (celui de TiO_2 , ou de SiO_2 suivant le catalyseur) et le pKa des composés adsorbables.

La dégradation du phénol par les différents médias photocatalytiques dans un réacteur de laboratoire, de volume 1 L, parfaitement agité, a ensuite été examinée. L'activité photocatalytique des catalyseurs supportés a été quantifiée et comparée à celle d'un catalyseur de référence en suspension, en présence ou non d'un perturbateur organique. Les catalyseurs supportés se sont révélés un peu plus efficaces pour la dégradation que le catalyseur PC500 en suspension. La connaissance des cinétiques de minéralisation et de génération des intermédiaires réactionnels a permis de proposer l'hypothèse d'un mécanisme de dégradation différent, induit par la présence d'un support. Cet effet a été justifié par l'affinité d'adsorption différente de certains sous-produits ionisés (acides carboxyliques sous forme dissociée) avec TiO_2 en suspension ou supporté sur un support silice, avec ou sans liant. Il en résulte une

Conclusions générales

dégradation du phénol plus rapide sur les catalyseurs supportés, mais une minéralisation plus lente que sur PC500. Quoi qu'il en soit, tous les catalyseurs ont montré une capacité satisfaisante à dégrader et minéraliser le phénol. En présence d'acides humiques, la dégradation peut être accélérée ou ralentie. Elle est de toute façon modifiée par des effets accélérateurs ou inhibiteurs dépendant des conditions expérimentales (concentration, irradiation, type de catalyseur). D'une manière générale, il est tout de même probable que les acides humiques, et la matière organique en général (dissoute ou colloïdale), auront tendance à ralentir la dégradation du phénol. Elle a toutefois été possible avec tous les catalyseurs en présence de concentrations d'acides humiques représentatives d'eaux naturelles.

Enfin, la conception et la mise en œuvre d'un nouveau type de photoréacteur pilote ont été présentées. Le réacteur RPM a été caractérisé en terme d'efficacité cinétique de dégradation du phénol. Plusieurs paramètres du procédé photocatalytique ont été étudiés dans ce réacteur pour optimiser son efficacité en vue d'une utilisation industrielle. Les différents « médias » photocatalytiques ont été testés dans ce pilote. Il a été montré qu'ils avaient une efficacité assez proche, avec tout de même un léger avantage pour les aiguilletés de silice. La longueur d'onde d'irradiation a aussi été étudiée. Il apparaît que dans nos conditions expérimentales, l'utilisation de photons UVA à 365nm reste la solution la plus efficace pour dégrader et minéraliser le phénol. L'absorption des UVC par les molécules contenues dans l'effluent est susceptible de limiter l'activation du catalyseur par ce type de rayonnement. Cependant, la mise au point de conditions opératoires permettant la bonne utilisation de sources UVC pourrait constituer une piste d'amélioration du procédé. D'autres paramètres tels que l'épaisseur de la lame d'eau, l'influence du débit ou de la géométrie elle-même ont été étudiés. Il faudra en tenir compte lors de la mise au point finale d'un procédé industriel.

Le prototype été enfin été comparé en terme d'efficacité épuratoire et de rendement énergétique avec les autres photoréacteurs disponibles au laboratoire. Il n'a pas été facile de comparer « objectivement » des appareils de conceptions variées, de volumes irradiés variables, utilisant diverses masses de catalyseur et des systèmes d'irradiation différents. Le critère retenu pour la comparaison a finalement été le rendement énergétique, ou la quantité d'énergie électrique à investir dans la production de photons pour dégrader une quantité donnée de phénol. Le réacteur RPM s'est révélé avoir le meilleur rendement énergétique, grâce à sa géométrie radiale permettant une utilisation optimale des photons par le catalyseur.

Conclusions générales

Les résultats de cette étude ont apporté de nouvelles connaissances concernant l'adsorption et la dégradation de phénol et d'acides humiques par des photocatalyseurs supportés. Leur efficacité a été démontrée. C'est un résultat encourageant pour le développement de procédés photocatalytiques de traitement d'eau et d'effluents aqueux. De plus ils ont permis la mise en service d'un nouveau réacteur photocatalytique énergétiquement plus efficace que les autres photoréacteurs pilotes testés au laboratoire.

De futures recherches pourront être consacrées exclusivement au développement et à l'optimisation d'un procédé à échelle industrielle utilisant un ou plusieurs modules photocatalytiques. La validation en terme d'efficacité épuratoire et de coût énergétique sera indispensable pour en faire une alternative aux TOA aujourd'hui couramment utilisées. La photocatalyse dispose d'avantages non négligeables (oxydation non sélective, faible coût du catalyseur, facilité de mise en œuvre) et l'existence d'un procédé simple, fiable et efficace, dont le réacteur RPM pourrait être un élément, permettrait le développement de son application industrielle.

Conclusions générales

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

Chapitre 1

1. **R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R Marotta**, *Catalysis Today*, Volume 53, Issue 1, (1999), 51-59.
2. **C. Pétrier, A. Francony**, *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 4, Issue 4, (1997), 295-300.
3. **H.J.H Fenton**. *Journal of the Chemical Society, London*, 65, (1894), 899-910.
4. **F. J. Rivas, V. Navarrete, F. J. Beltrán, J. F. García-Araya**, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 48, Issue 4, 8 (2004), 249-258.
5. **E. R. Bandala, D. Martínez, E. Martínez , D. D. Dionysiou** *Toxicon*, Volume 43, Issue 7, (2004), 829-832.
6. **J.M. Peralta-Hernández, Y. Meas-Vong, F. J. Rodríguez, T. W. Chapman, M. I. Maldonado, L. A. Godínez**, *Water Research*, Volume 40, Issue 9, (2006), 1754-1762.
7. **P. Pichat**, *Water Science and Technology*, Volume 35, Issue 4, (1997), 73-78.
8. **E. Oliveros, O. Legrini, M. Hohl, T. Müller, A. M. Braun**, *Chemical Engineering and Processing*, Volume 36, Issue 5, September 1997, Pages 397-405.
9. **R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, S. Hager, M. Klare, T. Krutzler, S. Malato, P. Maletzky**, *Catalysis Today*, Volume 53, Issue 1, 15 (1999), 131-144.
10. **E. da Hora Machado, T. P. Xavier, D. R. de Souza, J. A. de Miranda, E. T. Fleury Mendonça Duarte, R. Ruggiero, L. de Oliveira, C. Sattler**, *Solar Energy*, Volume 77, Issue 5, (2004), 583-589.
11. **Ali Safarzadeh-Amiri, James R. Bolton, Stephen R. Cater**, *Solar Energy*, Volume 56, Issue 5, (1996), 439-443.
12. **A. Safarzadeh-Amiri, J. R. Bolton, S. R. Cater**, *Water Research*, Volume 31, Issue 4, (1997), 787-798.
13. **P. Mazellier, A. Rachel, V. Mambo**, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 163, Issue 3, (2004), 389-393.
14. **M. Muruganandham, M. Swaminathan**, *Dyes and Pigments*, Volume 62, Issue 3, (2004), 269-275.
15. **G. Ghiselli, W. F. Jardim, M. I. Litter, H.D. Mansilla**, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 167, Issue 1, 1 (2004), 59-67.
16. **P. K. Malik, S. K. Sanyal**, *Separation and Purification Technology*, Volume 36, Issue 3, (2004), 167-175.

Références Bibliographiques

17. **O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun**, *Chemical Review*, volume 93, issue 2, (1993), 671- 698.
18. **Aleboye, Y. Moussa, H. Aleboye**, *Dyes and Pigments*, Volume 66, Issue 2, (2005), 129-134.
19. **J. Hoigne, H. Bader**, *Water Research* 10 (1976) 377-386.
20. **J. Hoigne, H. Bader**, *Progress in Water Technology* 10(5/6), (1978), 657-671.
21. **G. Scacchi, B. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraa**, *Cinétique et catalyse*, Lavoisier Tec&Doc, Paris, (1996).
22. **P. Le Cloirec**, *Les composés organiques volatils dans l'environnement.* , Lavoisier, Tec et Doc, Paris (1998).
23. **P. Le Cloirec, G. Martin, J. Gallier**, *Carbon*, Volume 26, Issue 3,(1988), 275-282.
24. **I. Langmuir**, *Physical Review* 6, (1915), 79.
25. **I. Langmuir**, *Journal of the American Chemical Society* 38, 2221-95 (1916), 1.
26. **E.D. Markham, A.F. Benton**, *Journal of the American Chemical Society* volume 53 (1931), 497.
27. **H.M.F. Freundlich**, *Journal of Physics and Chemistry* 57 (1906), 385-470.
28. **K. László**, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 265, Issues 1-3, 1 (2005), 32-39.
29. **N. Tancredi, N. Medero, F. Möller, Javier P., C. Plada, T. Cordero**, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 279, Issue 2, (2004), Pages 357-363.
30. **B. Özkaya**, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 129, Issues 1-3, 28 (2006), 158-163.
31. **Z. W. Ming, C. J. Long, P. B. Cai, Z. Q. Xing, B. Zhang**, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 128, Issues 2-3, 6 (2006), 123-129.
32. **Z. Rawajfih, N. Nsour**, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 298, Issue 1, 1 (2006), 39-49.
33. **D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J. V. Weber**, *Applied Surface Science*, Volume 167, Issues 1-2, (2000), 51-58.
34. **S. Martinez, I. Stern**, *Applied Surface Science*, Volume 199, Issues 1-4, (2002), 83-89.
35. **F. N. Arslanoğlu, F. Kar, N. Arslan**, *Journal of Food Engineering*, Volume 68, Issue 4, (2005), 409-417.

Références Bibliographiques

36. **F. N. Arslanoğlu, F. Kar, N. Arslan**, *Journal of Food Engineering*, Volume 71, Issue 2, (2005), 156-163.
37. **C. A. Başar**, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 135, Issues 1-3, (2006), 232-241.
38. **W. Rudzinski, A. Dominko, B. W. Wojciechowski**, *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, Volume 64, Issue 1, (1996), 85-98.
39. **J. Tóth**, *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 55, (1995), 1-239.
40. **P. Terzyk, J. Chatas, P. A. Gauden, G. Rychlicki, P Kowalczyk**, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 266, Issue 2 , (2003), 473-476.
41. **O. Ferrandon, H. Bouabane, M. Mazet**, *Revue Scientifique de l'Eau* 8 (2), (1995), 183-200.
42. ^a **J.M. Herrmann**, p. 561 in Chapter 20, *Applications of electrical conductivity measurements in heterogeneous catalysis*, (559-584), in “*Catalyst characterisation : Physical Techniques for Solid Materials*”, B. Imelik and J.C. Vedrine editors, Plenum Press, New York, (1994).
42. ^b **C. Kittel**, *Physique de l'état solide (Introduction to solid state physics)*, 5^e édition, Bordas, Paris (1983).
43. **M.A. Fox, M.T. Dulay**, *Heterogeneous photocatalysis*, *Chemical Review* 93, (1993), 341-357.
44. **R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J. D. Tilley**, *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 92, Issue 1, (1991), 178-190.
45. **U. Diebold**, *Surface Science Reports*, Volume 48, Issues 5-8 (2003), 53-229.
46. **R. R. Bacsa, J. Kiwi**, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 16, Issue 1, (1998), 19-29.
47. **D. S. Muggli, L. Ding**, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 32, Issue 3, (2001), 181-194.
48. **T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura**, *Journal of Catalysis*, Volume 203, Issue 1 , (2001), 82-86.
49. **J.M. Herrmann, J. Disdier, M.N. Mozzanega, P. Pichat**, *Journal of Catalysis*, Volume 60, Issue 3, (1979), 369-377
50. **J.M. Herrmann**, *Catalysis Today* 53 (1999), 115-129, (Elsevier “top cited article” award (2006))
51. **J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat**, *Catalysis Today*, 17 (1993) 7-20.

Références Bibliographiques

52. **A. Fujishima, K. Honda**, *Nature* **238**, (1972), 37-38
53. **J.M. Herrmann, H. Courbon, P. Pichat**, *Journal of Catalysis*, Volume 108, Issue 2, (1987), 426-432
54. **J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat**, *Journal of Catalysis*, Volume 113, Issue 1, September 1988, (72-81)
55. **J.-M. Herrmann, C. Guillard and P. Pichat** *Catalysis Today*, Volume 17, Issues 1-2, 26 (1993), 7-20
56. **J.M. Herrmann, P. Pichat**, Chapter 8, *N. Serpone & E. Pelizzetti*, (1989), 217-250.
57. **Mills, S. Le Hunte**, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chem.* 108 (1997) 1-35.
58. **E. Pelizzetti, C. Minero**, *Electrochimica acta*, Vol 38, 1 (1993), 47-55.
59. **S. Kim, W. Choi**, *Environmental Science and Technology*, volume 36, 19, (2002), 2019-2025.
60. **S.Malato, J. Blanco, A. Campos, J. Caceres, C. Guillard, J.M. Herrmann, A. R. Fernandez-Alba**, *Applied Catalysis B : Environmental* 42 (2003) 349-357.
61. **C.N. Satterfield**, *MIT Press, Cambridge*,(1970), 177–179.
62. **J. P. S. Valente, P. M. Padilha, A. O. Florentino**, *Chemosphere*, Volume 64, Issue 7, (2006), 1128-1133.
63. **D.F. Ollis**, *Environmental Science and Technology* **19** (1985), 480-484.
64. **L. Pruden and D. F. Ollis**, *Journal of Catalysis*, Volume 82, Issue 2, (1983), 404-417
65. **Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipe, J.M. Herrmann, H. Tahiri and Y. Ait-Ichou**, *Applied Catalysis B : environmental*, Volume 7 (1995), 49-63.
66. **M. Formenti, F. Juillet, S.J. Teichner**, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, tome 270 (1970), 138-141.
67. **D.M. Blake**, *Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air (2001) (en ligne), disponible sur : http://www.nrel.gov/biomass/renew_efficient.html*
68. **D.S. Muggli, L. Ding**, *Applied Catalysis B: Environmental* volume 32, issue 3, (2001), 181-1994.
69. **M.I. Franch, J.A. Ayllon, J. Peral, X. Domenech**, *Catalysis Today* (2002), 76-221.

Références Bibliographiques

70. **D. Chen, A.K. Ray**, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 23, Issues 2-3, 1 (1999), 143-157.
71. **K. Wang, Y Hsiey, M. Chou, C. Chang**, *Applied Catalysis, B: Environemental*, Volume 21, Issue 1, (1999), 1-8.
72. **U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat**, *Journal of catalysis* volume 167, Issue 1, (1997), 25-32.
73. **J. Araña, E. Tello Rendón, J. M. Doña Rodríguez, J. A. Herrera Melián, O. González Díaz and J. Pérez Peña**, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 30, Issues 1-2, 26 (2001), 1-10.
74. **Assabane, Y.A. Ichou, H. Tahiri, C. Guillard and J.M. Hermann**, *Applied Catalysis B: Environmental* Volume 24, Issue 2, (2000), 71-87.
75. **W. F. Jardim, S. G. Moraes, M. M. K. Takiyama**, *Water Reserch*, Volume 31 Issue 7, July 1997, Pages 1728-1732.
76. **V.B. Manilal, A. Haridas, R. Alexander, G.D. Surender**, *Water Research* volume 26 issue 2, (1992), 1035-1038.
77. **G.K.C. Low, S.R. Mc Evoy, R.W. Matthews**, *Environmental Sciences and Technologies* volume 25 issue 3, (1991), 460-467.
78. **K. Nohara, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone**, *Catalysis letters* volume 36 (1996), 115-118.
79. **M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard and J. M. Herrmann**, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 51, Issue 3, 10 August 2004, Pages 183-194.
80. **Minero, V. Maurino, E. Pelizzetti**, *Res Chem Intermed* 23 (1997), 291.
81. **K. Demeestere, J. Dewulf, B. De Witte, H. Van Langenhove**, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 60, Issues 1-2, (2005), 93-106.
82. **M. Sökmen, D.W. Allen, A.T. Hewson, M.R. Clench**, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, volume 141, issue 1, (2001), 63-67.
83. **R. L. Ziolli and W. F. Jardim**, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 155, Issues 1-3, (2003), Pages 243-252.
84. **M.A. Abdel-Wahab and A. E.A. M. Gaber**, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 114, Issue 3, (1998), 213-218.
85. **H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Herrmann**, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 39, Issue 1, (2002), 75-90.
86. **H.R. Schulten, B. Plage, M. Schnitzer**, *Naturwissentschaften* volume 78, issue 7, (1991), 311-312.

Références Bibliographiques

87. **F.J. Stevenson.** *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*, Wiley, New York (1994).
88. **F.L. Palmer, B.R. Eggins, H.M. Coleman,** *Journal of Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry*, volume 148 (2002), 137-143.
89. **M. Beckbölet, G. Ozkosemen,** *Water Research*, volume 33 issue 6, (1996), 189 -194.
90. **J. Wisniowski, D. Robert, J. Surmacz Gorska, K. Miksch, J.V. Weber,** *Journal of Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry*, volume 152 (2002), 267-273.
91. **Marinas, C. Guillard, J.M. Marinas, A. Fernado-Alba, A. Aguëra, J.-M. Herrmann,** *Applied Catalysis B: Environmental*, volume 34, (2001), 241-252.
92. **Y. Cho and W. Choi.** *Journal of Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry*, volume 148 (2002), 129-135.
93. **M.A. Tarr, M.E. Lindsey, J. Lu, G. Xu,** *International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 2nd, Monterey, California May 22-25 2000, (2000) 181-186.*
94. **A.J. Schindelin, F.H. Frimmel,** *Environmental Science and Pollution Research International* volume7, issue 4, (2000), 205-21.
95. **Sillet,** *Thèse de doctorat, INSA Lyon, (2001).*
96. **J. Labanowski, G. Feuillade-Cathalifaud,** *Proceedings Sardinia 2003, 9th International waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy ; 6-10 October 2003 (2003).*
97. **H.D. Burrows, M.L. Candle, J.A. Santaballa, S. Steenken.** *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, volume 67, issue 2, (2002), 71-108.
98. **Prammer B.** *Directive 98/83/CE relative to the quality of waters for human use, Official Bulletin of the EC, European Union, Brussels; (1998), 32.*
99. **World Health Organization,** *Guidelines for drinking water quality, Geneva: WHO; (1993).*
100. **L. Lhomme, S. Brosillon, D. Wolbert, J. Dussaud,** *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 61, Issues 3-4, 9 (2005), 227-235.
101. **T. Docters, J. M. Chovelon, J. M. Herrmann, J. P. Deloume,** *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 50, Issue 4, (2004), 219-226.
102. **Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M. I. Maldonado, J.M. Herrmann,** *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 46, Issue 2, (2003), 319-332.

Références Bibliographiques

103. **Marinas, C. Guillard, J. M. Marinas, A. Fernández-Alba, A. Agüera, J.M. Herrmann**, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 34, Issue 3, (2001), 241-252.
104. **I.K. Konstantinou, T.A. Albanis**, *Applied Catalysis*, volume 42, issue 4, (2003), 319-335.
105. **V.A. Sakkas and T.A. Albanis**, *Applied Catalysis, B: Environmental*, volume 46, issue 1, (2003), 175-188.
106. **Heller, J. Schwitzgebel, M. Pishko, J.G. Ekerdt**, In: *Rose, T.L., Murphy, O., Rudd, E. and Conway, B.E., Editors, Waste water treatment Proceedings in Environmental Catalysis*, The American Electrochemical Society, volume 94, (1994), 1-9.
107. **Bauer, P. Jacques, and A. Kalt**, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry*, volume 140, issue 1 (2001), 87-92.
108. **Galino, P. Jacques, A. Kalt**, *Chemosphere*, volume 45, issue 6 (2001), 997-1005.
109. **E.J. Weber, R.L Adams**, *Environmental Science and Technology* volume 29 issue 5 (1995), 1163-1170.
110. **G.A. Epling, C. Lin**, *Chemosphere* volume 46, issue 4, (2002) 561-570.
111. **J. Bandara, J.A. Mielczarski, and J. Kiwi**, *Langmuir* volume 15, issue 22 (1999), 7680 -7687.
112. **I.A. Alaton, I.A. Bacioglu**, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry*, Volume 141, Issue 2-3 (2001), 247-254.
113. **Purifics**, (en ligne), disponible sur : <http://www.purifics.com>
114. **Bahnemann**, *Solar Energy*, Volume 77, Issue 5, (2004), Pages 445-459.
115. **K. Ray and A. A. C. M. Beenackers**, *Catalysis Today*, Volume 40, Issue 1, (1998), 73-83.
116. **K. Sato**, *JP 04114791 A2 920415*, (1992).
117. **M.A. Anderson, S. Tunesi, Q. Xu**, *US 5035784 A 910730*, (1991).
118. **R.B. Henderson, M.K. Robertson**, *EP 3063301 A1 890308*, (1989).
119. **Miano, E. Borgarello**, *EP 417847 A1 910320*, (1991).
120. **R. Masuda, K. Kawashima, M. Murabayashi, K. Ito**, *JP 06320010 A2 941122*, (1994).

Références Bibliographiques

121. **Sirisuk, C.G. Hill Jr., M.A. Anderson**, *Catalysis Today* (1999), 159-164.
122. **K.H. Wang, H.H. Tsai, Y.H. Hiseh**, *Applied Catalysis B : Environmental* 17 (1998), 313-320
123. **M. C. Yeber, J. Rodríguez, J. Freer, N. Durán, H. D. Mansilla**, *Chemosphere*, Volume 41, Issue 8, October 2000, 1193-1197.
124. **M. Hosokawa, K. Yukimitsu**, JP 63042793 A2 880223, 1988
125. **S. Horikoshi, N. Watanabe, H. Onishi, H. Hidaka and N. Serpone**, *Applied Catalysis B : Environmental*, Volume 37, Issue 2 (2002), 117-129.
126. **J. Feitz, B. H. Boyden, T. D. Waite**, *Water Research*, Volume 34, Issue 16 (2000), 3927-3932.
127. **Danion, J. Disdier, C. Guillard, F. Abdelmalek and N. Jaffrezic-Renault**, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 52, Issue 3 (2004), 213-223.
128. **Li Puma and P.L. Yue**, *Chemical Engineering Science*, Volume 56, Issue 8 (2001), 2733-2744.
129. **J. G. Sczechowski, C. A. Koval, R. D. Noble**, *Chemical Engineering Science*, Volume 50, Issue 20 (1995), 3163-3173.
130. **P. K. Dutta and A. K. Ray**, *Chemical Engineering Science*, Volume 59, Issues 22-23, (2004), 5249-5259.
131. **D. D. Dionysiou, G. Balasubramanian, M. T. Suidan, A. P. Khodadoust, I. Baudin and J.M. Laîné**, *Water Research*, Volume 34, Issue 11, (2000), 2927-2940.
132. **J. I. Ajona and A. Vidal**, *The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: Design, construction and preliminary results*, *Solar Energy*, Volume 68, Issue 1 (2000), 109-120.
133. **D. Bockelmann, R. Goslich, D. Bahnemann and D. Weichgrebe**, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 38, Issues 1-4, 1995, 441-451.
134. **En ligne**, disponible sur <http://reslab.com.au/resfiles/hightemp/figure2.jpg>
135. **R. E. Bird, R. L. Hulstrom, L. J. Lewis**, *Solar energy* Volume 30 (1983), 563-573.
136. **E. R. Bandala, C. A. Arancibia-Bulnes, S. L. Orozco and C. A. Estrada**, *Solar Energy*, Volume 77, Issue 5, (2004), 503-512.
137. **Onyx**, *lexique* (en ligne) <http://www.cgea.com/lexique/lexique.html>
138. **P. Kjeldsen, M.A. Barlaz; A. P. Rooker; A. Baun, A. Ledin; T. H. Christensen**, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 32(4) (2002), 297-336.
139. **N. Millot**, *Thèse de doctorat, INSA Lyon* (1986).

Références Bibliographiques

140. **J. Ejlertsson, A. Karlsson, A. Lagerkvist, T.Hjertberg, B. H. Svensson**, *Advances in Environmental Research* 7 (2003), 949-960.
141. **R. Gourdon**, *Thèse de doctorat, INSA Lyon* (1987).
142. **D. Trébouet, J.P. Schlumpf, P. Jaouen, F. Quemeneur**, *Water Research* 35(12) (2001), 2935-2942.
143. **M. Isidori, M. Lavorgna, A. Nardelli, A. Parrella**, *Chemosphere* 52 (2003), 85-94.
144. **L. Rastas**, (En ligne)
Disponible sur : <http://www.student.oulu.fi/~lrastras/fin/leachates.pdf>, (2002).
145. **D. Frascari, F. Bronzini, G. Giordano, G. Tedioli, M. Nocentini**, *Chemosphere* 54, (2003), 335-334.
146. **D. Bendz, V.P. Singh, M. Akesson**, *J. Hydrology* 203 (1997), 1-10.
147. **L. Liberti, M. Notarnicala, G. Boghetich, V. Campanaro, G. Nuzzo**, *Proceedings Sardinia 97, Sixth International Landfill Symposium, Cagliari, Italy, (1997), 151-159.*
148. **M.A. Tarr, M.E. Lindsey, J. Lu, G. Xu**, *International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 2nd, Monterey, California May 22-25 2000, (2000) 181-186.*
149. **A.J. Schindelin, F.H. Frimmel**, *Environmental Science and Pollution Research International, Volume 7, Issue 4, (2000), 205-21.*
150. **M. Beckbolet, M.Linder, D. Weichgrebe, D.W. Bahnemann**, *Solar Energy Volume 56, No 5(1996), 455-469.*
151. **S.P.Cho, S.C.Hong, S.I.Hong**, *Chemical Engineering Journal, Volume 98, Issue 3, (2004), 245-253.*
152. **S.P.Cho, S.C.Hong, S.I.Hong**, *Applied Catalysis B: Environmental volume 39, (2002), 125-133.*
153. **J. Wiszniowski, D. Robert, J. Surmacz-Gorska, K. Miksch, S. Malato and J.V. Weber**, *Applied Catalysis B: Environmental, Volume 53, Issue 2, (2004), 127-137.*
154. **Hignite and D.L. Azarnoff**, *Life Sciences Vol. 20, No. 2 (1977), 337-341.*
155. **H.J. Stan, M. Linkerhagner**, *Vom Wasser, Volume 79, (1992), 75-88.*
156. **Halling-Sørensen, S. Nors Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. C. Holten Lützhøft, S. E. Jørgensen**, *Chemosphere, Volume 36, Issue 2 (1998), 357-393.*
157. **H.R. Buser, M. D. Muller**, *Environmental Science And Technology Volume 32, No. 1 (1998), 188-192.*

Références Bibliographiques

158. **En ligne** : http://www.rachel.org/bulletin/bulletin.cfm?Issue_ID=501
159. **M. Clara, N. Kreuzinger, B. Strenn, O. Gans and H. Kroiss**, *Water Research*, Volume 39, Issue 1 (2005), 97-106.
160. **T. Heberer**, *Toxicology Letters*, Volume 131, Issues 1-2 (2002), Pages 5-17.
161. **Sacher, F. T. Lange, H.J. Brauch, I. Blankenhorn**, *Journal of Chromatography A*, Volume 938, Issues 1-2 (2001), 199-210.
162. **T. E. Doll and F. H. Frimmel**, *Water Research*, Volume 39, Issues 2-3 (2005), 403-411.
163. **Sanderson , D. J. Johnson , T. Reitsma , R. A. Brain , C. J. Wilson and K. R. Solomon**, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Volume 39, Issue 2 (2004), 158-183.
164. **Emmanuel, Y. Perrodin, G. Keck, J.-M. Blanchard and P. Vermande**, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 117, Issue 1 (2005), 1-11.
165. **C. Zwiener, F. H. Frimmel**, *Water Research*, Volume 34, Issue 6, (2000), 1881-1885.

Chapitre 2

166. **Van Duin, M. Jones, M. Collins, M. Graham, J. Farmer**, *URGENT (Urban Regeneration and the Environment) Annual Meeting Proceedings, Soil Science Project Presentations*, (2000), *En ligne* : <http://urgent.nerc.ac.uk/Meetings/2000/2000Proc/soils/duin.htm>

Chapitre 3

167. **C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann**, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 158, Issue 1, (2003), 27-36.
168. **Laurence Amalric, Chantal Guillard, Emanuelle Blanc-Brude, Pierre Pichat**, *Water Research*, Volume 30, Issue 5, (1996), 1137-1142.
169. **R. Perrin, J.P. Sharff**, *Chimie industrielle*, Masson, Paris, (1993).
170. **E. Lichtfouse, C. Chenu, F. Baudin**, *Organic Geochemistry*, Volume 25, Issues 3-4, (1996), 263-265.
171. **L. C. Maillard**, *Identité des matières humiques de synthèse avec les matières humiques naturelles*, *Ann.Chimic, (Ptrrix)* 7, (1917), 113-152.
172. **J. Wiszniowski, D. Robert, J. Surmacz-Gorska, K.Miksch, J-V Weber**, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 152, Issues 1-3, 20 (2002), 267-273.

173. **R. Enriquez, P. Pichat**, *Langmuir* 17, (2001), 6132-6137.
174. **M. Kosmulski**, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 298, Issue 2, (2006), 730-741.
175. **M. Terashima, M. Fukushima, S. Tanaka**, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 247, Issues 1-3, (2004), 77-83.

Chapitre 4

176. **Sobczynski, E. Duczmal, W. Zmudzinski**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Volume 213, Issue 2, (2004), 225-230.
177. **L.J. Alemany, M.A. Bañares, E. Pardo, F. Martin, M. Galán-Fereres, J.M. Blasco**, *Applied Catalysis B: Environmental* 13 (1997) 289-297.
178. **H.R. Devlin, I.J. Harris**, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, (1984), 387-392.
179. **M. Peiró, J. A. Ayllón, J. Peral, X. Doménech**, *Applied Catalysis B: Environmental* 30, (2001), 359-373.
180. **L. Lhomme, S. Brosillon, D. Wolbert, J. Dussaud**, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 61, Issues 3-4, (2005), 227-235.
181. **E. Pelizzetti, C. Minero**, as personal communication in **J. Cunningham, G. Al-Sayyed, P. Sedlak**, *Catalysis Today*, 53, (1991), 145-158.
182. **J. Cunningham, G. Al-Sayyed, S. Srijaranai**, In *Aquatic and Surface Photochemistry*; Helz, G. R.; Zepp, R. G.; Crosby, D. G., Eds.; Lewis: Boca Raton, FL, (1994), 317-348.
183. **E. Puzenat, P. Pichat** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 160, Issues 1-2, (2003), 127-133.
184. **M. Addamo, V. Augugliaro, E. García-López, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano**, *Catalysis Today*, Volumes 107-108, (2005), 612-618.
185. **D. C. Schmelling, K. A. Gray, P. V. Kamat**, *Water Research*, Volume 31, Issue 6, (1997), 1439-1447.
186. **E. Selli, D. Baglio, L. Montanarella, G. Bidoglio**, *Water Research*, Volume 33, Issue 8, (1999), 1827-1836.
187. **Minero, E. Pelizzetti, M. Sega, S.E. Friberg, J. Sjoblom**, *Journal of Dispersion Science and Technology* 20, (1999), 643-661.

Références Bibliographiques

188. **Y. Cho, W. Choi**, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 148, Issues 1-3, (2002), 129-135.
189. **K. Vinodgopal**, *Research in Chemical Intermediates* 20 (1994), 825-858.
190. **C.S. Turchi, D.F. Ollis**, *Journal of Catalysis* 122, (1990), 178-192.
191. **M. Beckbolet, G. Ozkosemen**, *Water Science and Technology*, Volume 33, Issue 6,(1996), 189-194.
192. **B.R. Eggins, F.L. Palmer, J.A. Byrne**, *Water Research*, Volume 31, Issue 5 , May 1997, Pages 1223-1226.
193. **S.A. Lee, K. H. Choo, C. H. Lee, H. I. Lee, T. Hyeon, W. Choi, H. H. Kwon**, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Volume 40, Issue 7, (2001), 1712-1719.

Chapitre 5

194. **V. L. Santos, V. R. Linardi**, *Process Biochemistry* Volume 39, Issue 8, (2004), 1001-1006.
195. **St. Christoskova, M. Stoyanova** *Water Research*, Volume 35, Issue 8, (2001), 2073-2077.
196. **Wenya Han, Wanpeng Zhu, Pengyi Zhang, Ying Zhang, Laisheng Li**, *Catalysis Today*, Volume 90, Issues 3-4, (2004), 319-324.
197. **R. Alnaizy, A. Akgerman**, *Advances in Environmental Research*, Volume 4, Issue 3, (2000), 233-244.
198. **H.Chun, W.Yizhong, T.Hongxiao**, *Chemosphere* 41, (2000), 1205-1209.

Annexes

Annexes

Annexe 1

**Dimensions et masses théoriques des échantillons de photocatalyseurs
utilisés dans les différents réacteurs**

Expériences d'adsorption, réacteur Batch 1L

Réacteur	Catalyseur	Dimensions de l'échantillon (cm*cm)	Surface de l'échantillon (cm ²)	Masse de l'échantillon (g)	Masse de TiO ₂ (g)
Batch 1 L	PC500		/	1 ou 0,4g	1 ou 0,4g
	1049	27,5 * 8	220	2 g	0,4 g
	Aiguilleté Quartzel	19*3,5	67	4 g	0,4 g
	Aiguilleté 10%	19*3,5	67	0,2	0,2 g

Expériences de dégradation photocatalytique

Réacteur	Catalyseur	Dimensions de l'échantillon (cm*cm)	Surface de l'échantillon (cm ²)	Masse de l'échantillon (g)	Masse de TiO ₂ (g)
Batch 1 L	PC500	/	/	1g ou 0,4g	1g ou 0,4g
	1049	27,5 * 8	220	2 g	0,4 g
	Aiguilleté Quartzel	19*3,5	67	2 g	0,4 g
	Aiguilleté 15%	19*3,5	67	2 g	0,3 g
	Aiguilleté 10%	19*3,5	67	2g	0,2 g
	Aiguilleté 7%	19*3,5	67	2 g	0,15 g
TFFBR	1049	27 cm * 57 cm	1540	15	3
	Aiguilleté Quartzel	27 cm * 57 cm	1540	30	6
	Aiguilleté 10%	27 cm * 57 cm	1540	30	3
CPC	1049	5 pièces de média 1049 - Dimensions d'une pièce : 12,5cm*140cm	8750	88 g	18 g
RPM	1049	27 cm * 57 cm	1540	15	3
	Aiguilleté Quartzel	27 cm * 57 cm	1540	30	6
	Aiguilleté 10%	27 cm * 57 cm	1540	30	3

Annexe 2

Analyses EDX (Energy Dispersive X Ray Spectrometry) de la surface de fibres d'aiguilleté de Silice Quartzel et d'aiguilleté de silice vierge.

L'analyse EDX génère l'image microscopique d'une surface à la manière d'un MEB, grâce au balayage de l'échantillon par un faisceau électronique. Elle permet de plus d'accéder à la composition chimique élément par élément des couches supérieures (épaisseur 2 à 3 μm) de la surface analysée.

Les échantillons sont métallisés par dépôt de carbone sous vide pour assurer la conduction homogène du faisceau d'électrons. La métallisation par un mélange or/palladium, couramment utilisée en microscopie électronique à balayage est ici délicate : l'or et le palladium génèrent de nombreux pics d'émissions sur toute la largeur du spectre obtenu par EDX et masquent donc les pics caractéristiques de SiO_2 et TiO_2 . La présence de carbone ne provoque l'apparition que d'un unique pic d'émission, de faible énergie (situé donc sur la gauche du spectre) présenté Figure 1.

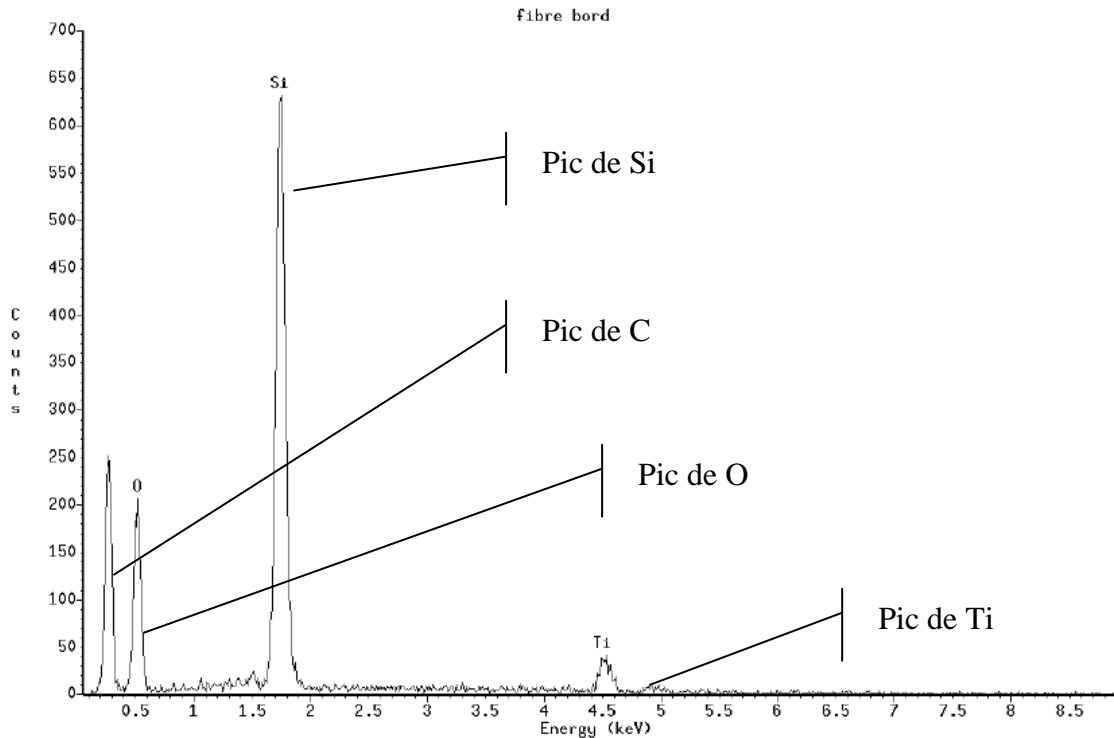


Figure 1 : Spectre EDX d'un échantillon d'aiguilleté de silice Quartzel

Analyse d'un échantillon d'aiguilleté Quartzel.

Principe

L'aiguilleté se présente sous la forme d'un réseau de fibres de silice enchevêtrés. L'une de ces fibres a été isolée grâce à l'image microscopique générée par la sonde EDX. La zone dont la composition chimique est analysée par la sonde EDX a la forme d'une « goutte ». En fonction de l'épaisseur des couches de TiO_2 présentes en surface, le ratio Si/Ti pourrait être différent si l'analyse est réalisée tangentielle à la surface de la fibre ou perpendiculairement, comme l'indique le schéma Figure 2.

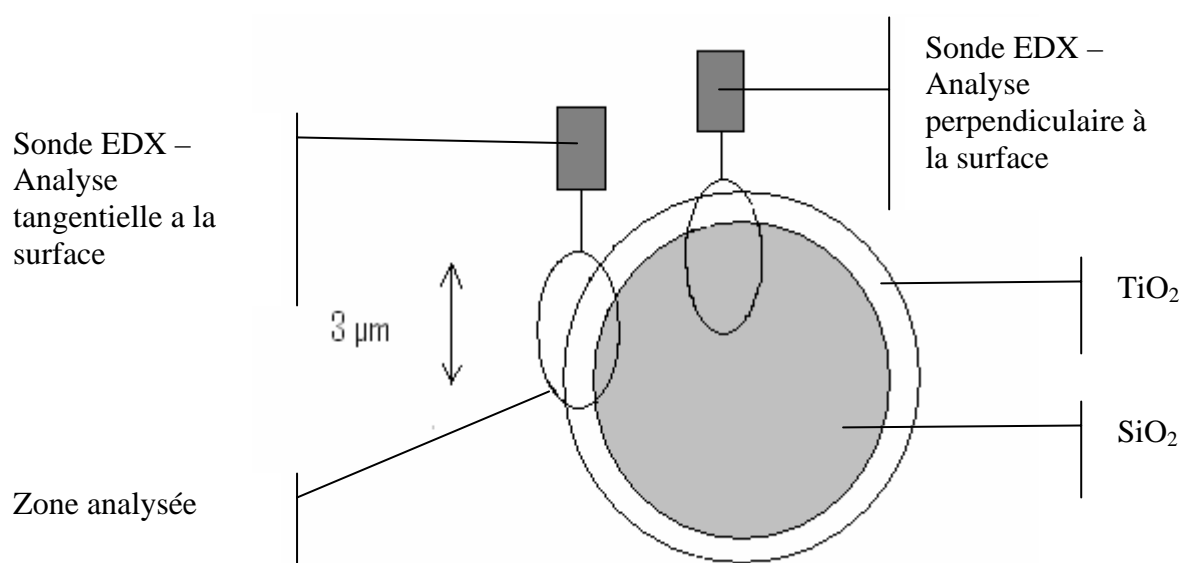


Figure 2 : Analyse tangentielle ou perpendiculaire à la surface d'une fibre d'aiguilleté de silice Quartzel

Pour connaître le ratio TiO_2 silice dans la zone analysée pour ces différents cas de figure, la composition de la surface de la fibre d'aiguilleté a été analysée en 4 endroits caractéristiques différents :

- Dans un nodule (A priori TiO_2) présent a la surface
- Au centre d'une fibre (analyse perpendiculaire à la surface)
- A l'extrémité d'une fibre (Analyse tangentielle à la surface)
- A bord d'une fibre (autre analyse tangentielle à la surface)

Ces différents points d'analyse sont schématisés Figure 3.

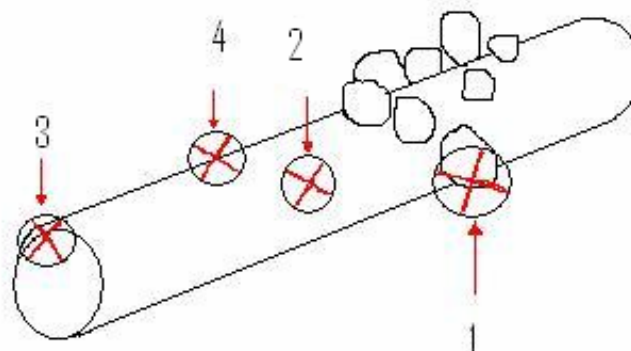


Figure 3 : Schéma des points d'analyse sur une fibre d'aiguilleté de silice Quartzel

Résultats

On va faire l'hypothèse que la quantité de SiO_2 analysée en chaque point par la sonde EDX est approximativement constante. Pour évaluer l'évolution de la quantité de TiO_2 présente dans la zone d'analyse par rapport à la quantité de SiO_2 , des ratios de l'aire du pic de Ti et de l'aire du pic de Si ont été calculés. Un ratio élevé traduira la présence d'une couche épaisse de TiO_2 en surface de la fibre, un ratio faible indiquera une couche fine. Les résultats sont fournis dans le tableau ci-dessous.

Matériau	Point d'analyse	Aire du pic de Si	Aire du pic de Ti	Ratio Ti/Si
Aiguilleté Quartzel	1 : nodule	3510	1692	0,48
	2 : centre	16297	94	0,006
	3 : extrémité	12442	498	0,04
	4 : bord	6474	530	0,08
Aiguilleté Vierge	1 : nodule	/	/(pas de nodule sur aiguilleté vierge)	/
	2 : centre	17728	0	0
	3 : extrémité	11328	0	0
	4 : bord	15863	0	0

Tableau 1 : Calcul des ratios Ti/Si

Les nodules de TiO_2 sont absents de l'aiguilleté vierge, la mesure 1 n'a donc pas été effectuée dans ce cas. On remarque par ailleurs que suivant le placement de la sonde sur une même fibre d'aiguilleté vierge, la quantité de silice détectée peut varier. Enfin, les valeurs des ratios sont qualitatives, et non quantitatives.

Interprétations

Les ratios Ti/Si ont été calculés pour les différents points d'analyse sur une fibre d'aiguilleté Quartzel et sur une fibre d'aiguilleté vierge. Plusieurs interprétations peuvent être proposées à partir de ces résultats.

Le ratio Ti/Si est très supérieur dans le cas des nodules. Ceci indique que :

- les nodules sont bien constitués de TiO_2
- l'épaisseur de la couche de TiO_2 est très fine sur le reste de la fibre, en tous cas d'épaisseur très inférieure à celle des nodules.

Le ratio Ti/Si est nul sur la fibre d'aiguilleté vierge, ce qui indique comme l'on pouvait s'y attendre qu'il n'y a pas de TiO_2 à la surface de l'aiguilleté vierge.

Le ratio Ti/Si change entre les analyses perpendiculaires et les analyses tangentielles de environ 1 ordre de grandeur. Ceci indique que l'épaisseur de la couche de TiO_2 englobant la fibre est faible, de taille inférieure à la zone d'analyse mesurant de 1 à 3 μm

Sur l'aiguilleté Quartzel, la valeur du Ratio Ti/Si n'est pas nulle aux différents points testés, ce qui signifie que TiO_2 englobe la fibre de silice de manière quasi uniforme.

Cet enrobage presque complet des fibres de silice va conférer aux aiguilletés de silice des propriétés de surfaces très différentes de celles du média 1049 par exemple, ou TiO_2 affleure en surface de façon ponctuelle. Même si la couche de TiO_2 recouvrant les fibres est inerte et non cristallisée (ce qui est probable au vu de sa très faible épaisseur) ne participe pas à la dégradation photocatalytique de composés adsorbés, elle modifie tout de même les propriétés d'adsorption du matériau par écrantage de la fibre de silice.

On peut faire l'hypothèse que c'est le TiO_2 contenu dans les nodules qui va être responsable de la majorité de l'activité photocatalytique des aiguilletés de silice.

Annexe 3

Liste des abréviations

AH : Acides Humiques

FITT : Fond d'Incitation au Transfert Technologique

CPC Reactor : Compound Parabolic Collector Reactor

LACE : Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement

LC-MS-MS : Liquid Chromatography - Mass Spectrometry - Mass spectrometry

LH (Modèle de) : Modèle de Langmuir-Hinshelwood

GC-ESI-MS : Gas Chromatography - ElectroSpray Ionisation - Mass Spectrometry

MEB : Microscopie électronique à balayage

PZC : Point de Zéro Charge, aussi appelé « point de charge nulle ».

RPM : Radial Photocatalytic Module

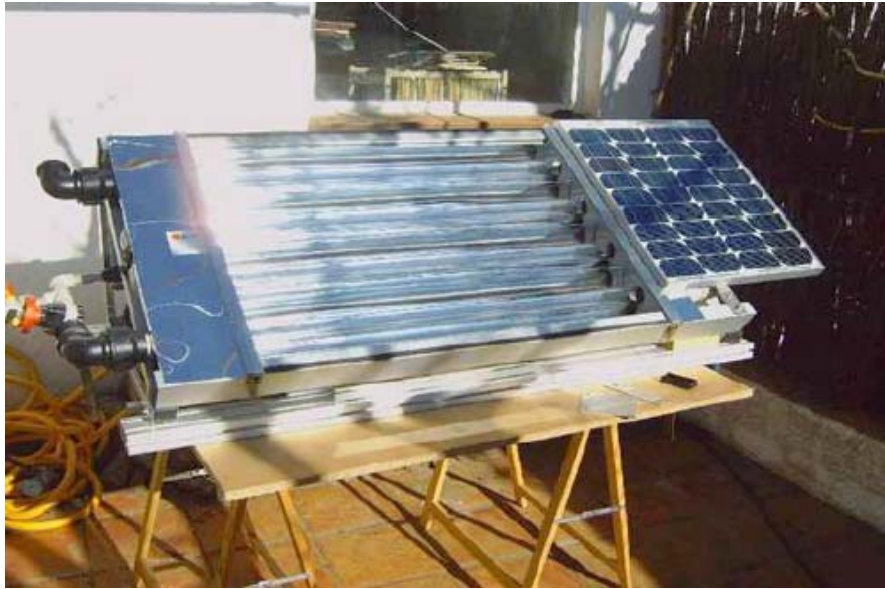
TFFB Reactor : Thin Film fixed Bed Reactor

TOA : Techniques d'Oxydation Avancée

UV : Ultra Violet

Annexe 4

Réacteur prototype final du projet AQUACAT



Réacteur CPC, prototype final autonome du projet AQUACAT, utilisé à la Plateforme Solaire d'Almeria.

L'étude de l'influence du débit présentée dans ce travail de thèse a servi, avec d'autres travaux réalisés au LACE, de base à l'élaboration du prototype final (voir photo ci-dessus) des projets AQUACAT et SOLWATER coordonnés respectivement par Jean-Marie Herrmann (LACE) et Julian Blanco de la Plateforme Solaire d'Almeria (PSA). Il a été conçu de manière à être robuste et totalement autonome, la pompe étant alimentée par des panneaux photovoltaïques. Le but était la potabilisation de l'eau, ce qui requiert (1) l'élimination et/ou la détoxification des polluants et (2) la désinfection de l'eau (inactivation des micro-organismes).

On peut suggérer que le maintien en recirculation « solaire » de l'eau purifiée puisse permettre de la conserver sans risques de recontamination bactérienne ou autre.

Annexe 5

Incertitudes expérimentales

Incertitudes sur les valeurs de Quantités adsorbées à l'équilibre Q_e et de vitesse de dégradation initiale V_0

Des expériences d'adsorption et de dégradation ont été réalisées (selon le protocole décrit au chapitre 2, 5) trois à cinq fois dans des conditions expérimentales identiques. L'évolution de la concentration en phénol au cours du temps a été représentée Figure 1 lors de trois expériences d'adsorption de phénol à 20 mg/L sur PC500 à 1 g/L.

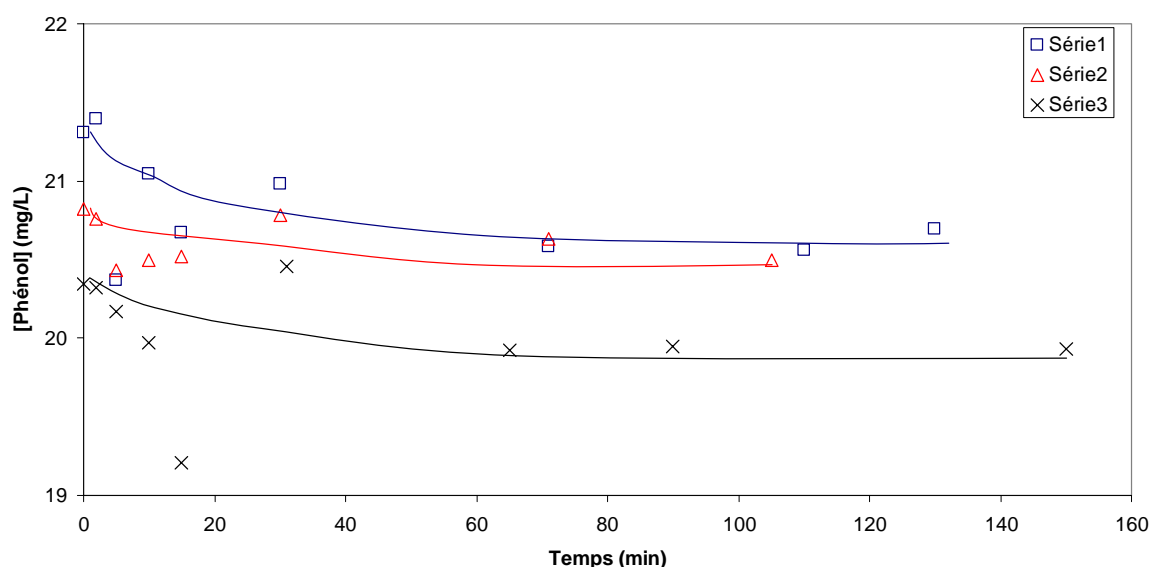


Figure 1 : Adsorption de phénol à 20 mg/L sur PC500 à 1g/L dans le réacteur 1L.

Le Tableau 1 donne les trois valeurs de Q_e obtenues lors des adsorptions du phénol sur PC500 décrites par la Figure 1.

Expérience	1	2	3
Q_e (mg/g)	0,61	0,33	0,41

Tableau 1 : Quantités adsorbées à l'équilibre lors de trois expériences d'adsorption identiques successives dans le réacteur 1L. $C_0 = 20$ mg/L, PC500 = 1 g/L.

Les résultats obtenus, quantité adsorbée à l'équilibre dans l'exemple présenté ou vitesse de dégradation d'un composé, ont été utilisés pour calculer l'incertitude expérimentale.

L'écart type calculé sur plusieurs résultats expérimentaux obtenus suite à des expériences identiques permet de calculer le pourcentage d'incertitude moyen. Ainsi, l'incertitude sur la valeur de Q_e lors de l'adsorption du phénol dans le réacteur 1L est de **25%**. Les valeurs des vitesses de dégradation initiale du phénol V_0 dans le réacteur 1L sont données à **10%** près.

Sensibilité des appareils de mesure

La mesure de la concentration d'une solution de phénol à 20 mg/L a été mesurée plusieurs fois successives par HPLC. La variation constatée dans la concentration indiquée par l'appareil est illustrée par la Figure 2.

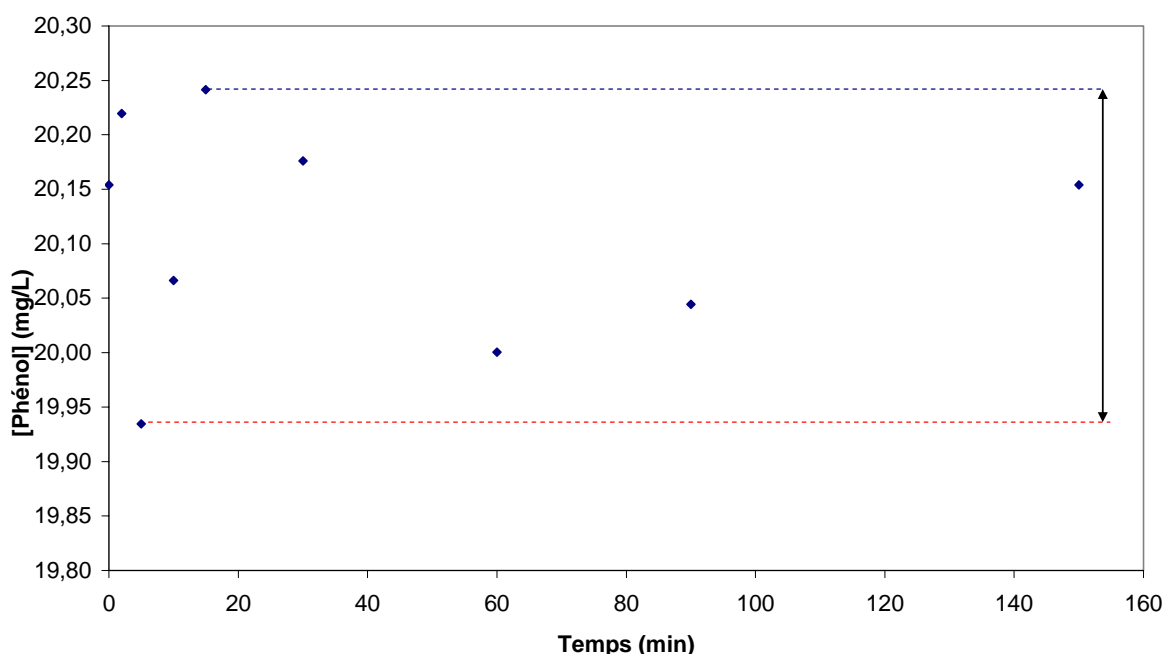


Figure 2 : Mesure par HPLC d'une solution de phénol à 20 mg/L. L'écart constaté entre la valeur la plus élevée et la plus faible donne la sensibilité de l'appareil dans nos conditions expérimentales.

La sensibilité de l'**HPLC** pour la mesure de la concentration en phénol dans nos conditions expérimentales est d'environ **0,3 g/L**.

Une étude similaire a été effectuée pour le **COT-mètre**. La sensibilité est d'environ **0,5 g de C/L**.