

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche
Scientifique
Université Saad Dahleb De Blida
Faculté Des Sciences De L'ingénieur
Département De Chimie Industrielle



MEMOIRE DE MASTER
Option : Génie Chimique

Présenté par :
BOUZA Samah

**Etude Préliminaire De La Dégradation
Des Acides Humiques Dans Un
Réacteur Hélicoïdal**

Dirigé par:
Pr NACEUR M wahib

Co-promoteur :

M^{elle} BENLEMMANE Widad

Année universitaire 2011/2012

REMERCIEMENTS

Je remercie **ALLAH** le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je remercie mon encadreur **Pr M W NACEUR**, et je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité. Ce travail n'aurait pas été ce qu'il est sans son encadrement et sans l'aide de ma co-promotrice **M^{lle} BENLEMMANE Widad**.

J'aimerais maintenant exprimer ma plus profonde gratitude à mes professeurs de département de chimie industrielle pour l'ensemble des connaissances et compétences que vous m'avez apportées au cours de ma formation, et particulièrement notre responsable de Master Monsieur **Rachid ISSAADI**.

Mes remerciements s'adressent également à l'équipe administrative du département particulièrement le chef du département **Monsieur Mohamed HOUARI** pour son support administratif constant.

Cette page serait incomplète sans les remerciements à mes proches. Bien évidemment, je remercie mes parents, de m'avoir constamment soutenu dans ce long apprentissage universitaire et pour leurs enseignements qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

RESUME

Bien que le nombre de travaux concernant les photoréacteurs reste encore faible par rapport à celui traitant des photocatalyseurs, il est en constante augmentation. Pour les photoréacteurs, la configuration géométrique et les relations spatiales entre le réacteur et la source lumineuse sont très importantes. Par ailleurs, la photodégradation des acides humiques avec l'usage de TiO_2 comme photocatalyseur a constitué le centre d'intérêt de plusieurs recherches. Les efforts ont été particulièrement orientés vers la détermination des facteurs qui décrivent la dégradation des acides humiques.

A ce propos, le but de ce travail consiste d'évaluer la photodégradation des acides humiques à 10 mg/L avec l'usage de la montmorillonite pontée au fer dans un photo-réacteur hélicoïdal et d'estimer l'influence de certains paramètres opératoires sur le couplage de l'adsorption et la photocatalyse à savoir : la concentration massique du catalyseur, le débit de circulation et le pH. Le catalyseur est caractérisé par diffraction des rayons X et spectrophotométrie IR.

Le résultat principal a montré qu'un taux de dégradation satisfaisant de 84% est obtenu avec une concentration massique du catalyseur de 1 g/L et un débit de circulation de 5mL/min correspondant à un temps de séjour de 82 min et pH=2.

Mots clés : photocatalyse, photo-réacteur hélicoïdal, argiles pontées, oxydation des acides humiques.

ملخص

على الرغم من أن عدد الدراسات على المفاعلات التحفيزية الضوئية لا تزال منخفضة مقارنة مع التي تتناول المحفزات الضوئية، فإنه في ازدياد مستمر. بالنسبة للمفاعلات التحفيزية الضوئية، المواصفات الهندسية والعلاقات الفضائية بين المفاعل ومصدر الضوء مهم جدا. بالإضافة إلى ذلك، كان التحلل الضوئي للأحماض الهيومية باستخدام TiO_2 كمحفز ضوئي محور العديد من البحوث. وقد وجهت الجهود بشكل خاص إلى تحديد العوامل التي تصف تحلل الأحماض الهيومية.

وفي هذا السياق، فإن الهدف من هذا العمل هو تقييم التحلل الضوئي للحمض الهيوميك 10 ملغ/لتر مع استخدام الحديد في سد مونتوريونيت في مفاعل تحفيزي ضوئي لتقدير تأثير المتغيرات تشغيل معينة على اقتران من الامتزاز والتحفيز الضوئي وهي تركيز الكتلي للمحفز، ومعدل التدفق ودرجة الحموضة. و. وقد تم الكشف عن مميزات المحفز بواسطة حيود الأشعة السينية و طيف الأشعة تحت الحمراء.

النتيجة الأساسية أظهرت أن معدل تحلل مرضي ب 84% حصل بتركيز كتلي للمحفز 1 غرام / لتر ومعدل تدفق 5ملل/د الموافق لوقت الإقامة من 82 دقيقة، ودرجة الحموضة 2.

كلمات البحث: تحفيز ضوئي، مفاعل ضوئي لولبي ، الطين المععمة، أكسدة الأحماض الهيومية.

Abstract

Although the number of works on photoreactors is still low compared to that treating photocatalysts, it is steadily increasing. For photoreactors, the geometric configuration and spatial relations between the reactor and the light source are very important. In addition, the photodegradation of humic acids with TiO₂ as photocatalyst use has been the focal point of many researches. The efforts were particularly directed towards the determination of the factors which describe the degradation of humic acids.

In this context, the aim of this work consists to evaluate the photodegradation of humic acid 10 mg / L with the use of montmorillonite bridged iron in a photo-reactor helicoidal and to estimate the influence of certain operating parameters on the combination of the adsorption and photocatalyst namely the mass concentration of the catalyst, the circulation rate and the pH. The catalyst was characterized by X-ray diffraction and IR spectrophotometry.

The main result showed that a satisfying rate of degradation of 84% was obtained with a catalyst mass concentration of 1 g / L and a circulation flow rate of 5 mL/min corresponding to a residence time of 82 min and pH = 2.

Keywords: photocatalysis, helicoidal photo reactor, pillared clays, oxidation of humic acids.

Table de matières

RESUME

REMERCIEMENT

TABLE DES MATIERES

LISTES DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUE ET TABLEAUX

NOMENCLATURE

INTRODUCTION GENERALE.....

Chapitre1: Synthèse bibliographique

1. Principaux types des techniques d'oxydation avancée	
1.1 Procédé d'ozonation	
1.1.1 Ozonation (O ₃)	
1.1.2 Peroxonation(H ₂ O ₂ /O ₃)	
1.2 Procédé Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂)	
1.3 Procédé photochimique homogène UV	
1.4 Procédés électro-fenton	
2. La photocatalyse hétérogène	
2.1 Généralités sur la photocatalyse	
2.2 Phénomène	
2.3 Principe	
2.4 Mécanismes réactionnels	
2.4.1 Production de paires électron / trou	
2.4.2 Séparation des électrons et des trous	
2.4.3 Réactions d'oxydation et de réduction	
2.4.4 Dégradation des molécules organiques	
2.5 Développement de la recherche en photocatalyse	
2.6 Applications de la photocatalyse	
3. Transfert de masse et adsorption sur un solide	
4. Les différents types de photoréacteurs	
4.1 Géométries	
4.1.1 Réacteurs photocatalytiques avec lumière artificielle	
4.1.1.1 . Les réacteurs à irradiation radiale (lampe plongeante centrale)	
4.1.1.1.a Les photoréacteurs à immersion	
4.1.1.1.b Les photoréacteurs annulaires	
▪ Photoréacteur annulaire à film déposé et débit constant	
▪ Photoréacteur annulaire à lit fluidisé	
▪ Photoréacteur annulaire à lit fixe	

4.1.1.1.c	Les réacteurs à irradiation externe
▪	Les photoréacteurs elliptiques
▪	Les photoréacteurs à film de catalyseur à irradiation extérieure
▪	Photoreacteur annulaire à lit fluidisé à irradiation extérieure
▪	Les photoréacteurs multi-lampes
4.1.1.1.d	Autres systèmes
4.1.1.2	Les photoréacteurs solaires (semi – industriels)
5.	Les sources lumineuses
5.5	La lumière solaire
5.6	La lumière artificielle
6.	Acides humiques
6.5	Définition
6.6	Effets de la présence des acides humiques dans l'eau
6.7	Application de la photocatalyse sur les acides humiques.....

CHAPITRE 2 : Matières et méthodes

2.1	Matériel et réactifs
2.2	Installation expérimentale
2.3	Procédure opératoire
2.4	Méthodes analytiques
2.5	Purification de l'argile.....
2.6	Protocole d'intercalation
2.7	Techniques de caractérisation
2.7.1	Diffraction des rayons X (DRX)
2.7.1.1	Appareillage
2.7.1.2	Préparation des échantillons
2.7.2	Spectroscopie infrarouge
2.7.2.1	Appareillage
2.7.2.2	Préparation des échantillons

CHAPITRE 3 : Résultats et Discussions

3.1	Caractérisation des produits argileux
3.1.1	La diffraction des rayons X
3.1.2	La spectrophotométrie infrarouge
3.2	Effet des paramètres expérimentaux.....
3.2.1	La photolyse.....
3.2.2	Couplage adsorption/photocatalyse
3.2.2.1	Influence de la concentration massique du catalyseur
3.2.2.2.	Influence du temps de séjour.....
3.2.2.3.	Détermination du volume effectif du réacteur hélicoïdal
3.2.2.4.	Influence du pH.....

Conclusion générale.....

Références.....

Annexes.....

3.1. Caractérisation des produits argileux :

3.1.1. La diffraction des rayons X :

La figure 3.1 représente le diffractogramme du produit brut utilisé comme étant la bentonite. Le spectre obtenu confirme l'identité présumée de ce produit, avec l'apparition des pics relatifs aux différents constituants habituels de cette argile. La présence de ces éléments est particulièrement mise en évidence par les raies d_{001} relatives à chacun d'eux.

On relève en premier, le pic de la montmorillonite calcique (Mont-Ca) situé à $2\Theta=5.76^\circ$, avec une distance basale égale à $d_{001}=15.343 \text{ \AA}$. Ce pic est d'assez faible intensité à cause des impuretés, en particulier cristallines, qui étouffent la présence de cet élément, bien qu'il soit majoritaire.

On note aussi la présence, en tant qu'impuretés, de deux autres types de minéraux argileux. Le premier est la kaolinite $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, localisée avec un très faible pic vers $2\Theta=12.40^\circ$, avec une distance basale égale à $d_{001}=7.1382 \text{ \AA}$. Le second est l'illite $[\text{K}(\text{Al,Fe})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$, identifiée avec le pic situé à $2\Theta=19.8^\circ$ avec $d_{001}=4.4839 \text{ \AA}$

De même pour la Mont-Ca, ces minéraux argileux apparaissent avec des pics très atténués, à cause de leurs très faibles proportions et leurs moindre cristallinité (cristaux bidimensionnels), par rapport aux impuretés cristallines proprement dits. Parmi ces dernières, l'espèce la plus présente est bien le quartz (SiO_2). Celui qui marque sa présence avec plusieurs pics très fins, le plus intense se situe à $2\Theta=26.6^\circ$ correspondant à une distance basale de $d_{001}=3.3511 \text{ \AA}$. Tel qu'il paraît sur la figure 3.1, tous ces éléments font ressortir d'autres pics, de plus faibles intensités, attribués aux raies secondaires d_{002} , d_{003} , etc.

Le diffractogramme présenté en figure 3.2, relatif au produit noté Mont-Na, fait valoir la qualité de la procédure d'homoionisation sodique et de purification de la bentonite brute. En effet, le pic relatif à la montmorillonite apparaît maintenant à $2\Theta=6.8^\circ$, ce qui correspond à une distance basale de $d_{001}=12.999 \text{ \AA}$. Celle-ci est typique de la montmorillonite sodique avec une seule couche moléculaire d'eau dans l'espace interfolier. On relève aussi, l'aplatissement ou même la disparition de la plupart des autres pics et un éclaircissement du spectre.

Ces observations reflètent le degré de pureté du produit Mont-Na, récupéré à la fin de la procédure de purification, qui a conduit à l'élimination de la plus grande fraction d'impuretés. Cependant, des résidus de quartz et de kaolinite, très tenaces, persistent encore, mais avec un pic de moindre intensité pour le SiO_2 . Par contre, celui de la kaolinite est plus intense que précédemment.

La comparaison des diffractogrammes des argiles modifiés avec celui de la Mont-Na (produit de départ) permet d'évaluer le degré d'expansion de ces nouveaux produits. Ce paramètre permettra de dire si oui ou non il ya eu insertion des espèces désirées dans l'espace inter-lamellaire du minéral.

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

Le diffractogramme de l'argile modifiée est rapporté dans la figure 3.3 l'argile pontée et calcinée présente une distance basale égale à 18.41Å. A traduire par un pic localisé à $2\Theta=4.8^\circ$. Il apparait à l'évidence que l'espacement basal observé doit résulter de l'insertion du polyhydroxy-ferrique dans l'espace inter-lamellaire. Cela prouve que ce dernier a trouvé les conditions propices à sa formation et en quantité suffisante pour assurer son insertion dans l'espace interfolier du minéral.

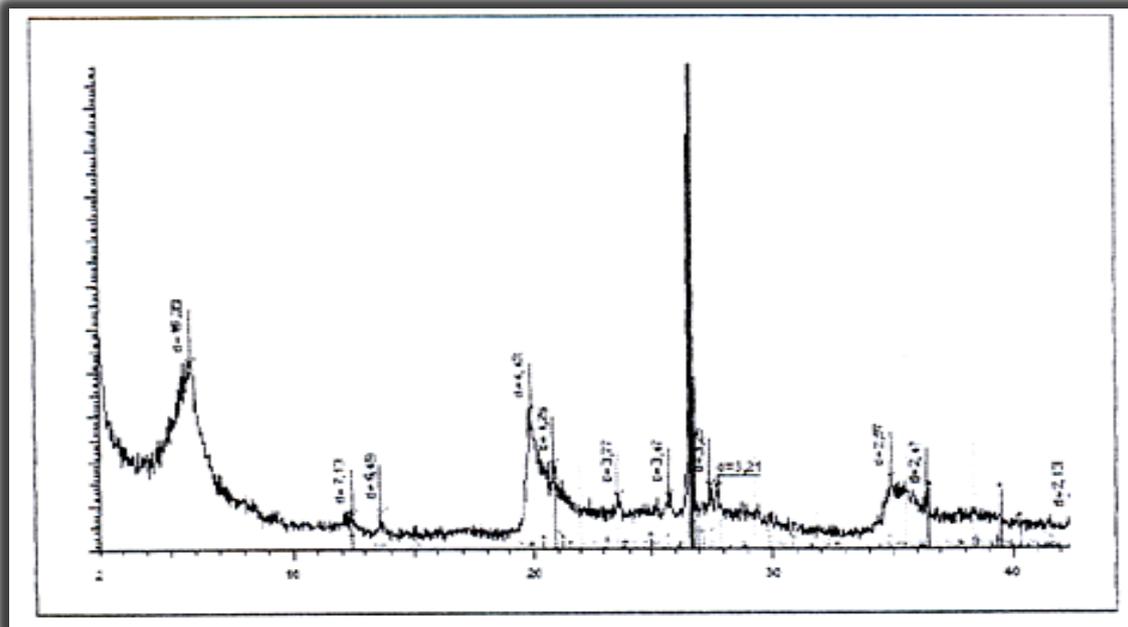


Figure 3.1: Diffractogramme de la bentonite brute.

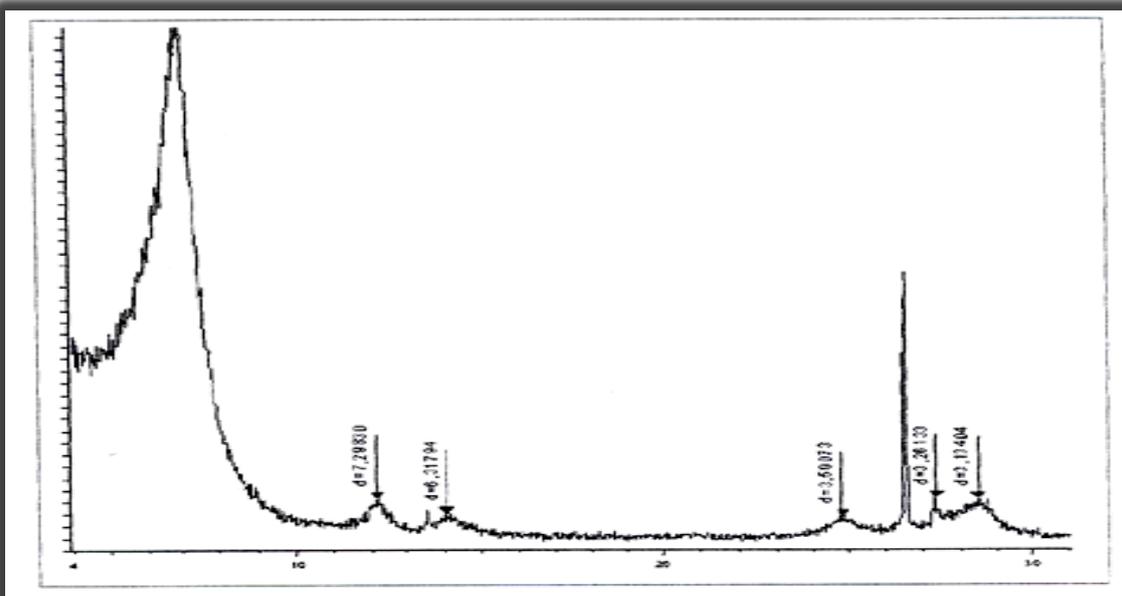


Figure 3.2: Diffractogramme du produit Mont-Na.

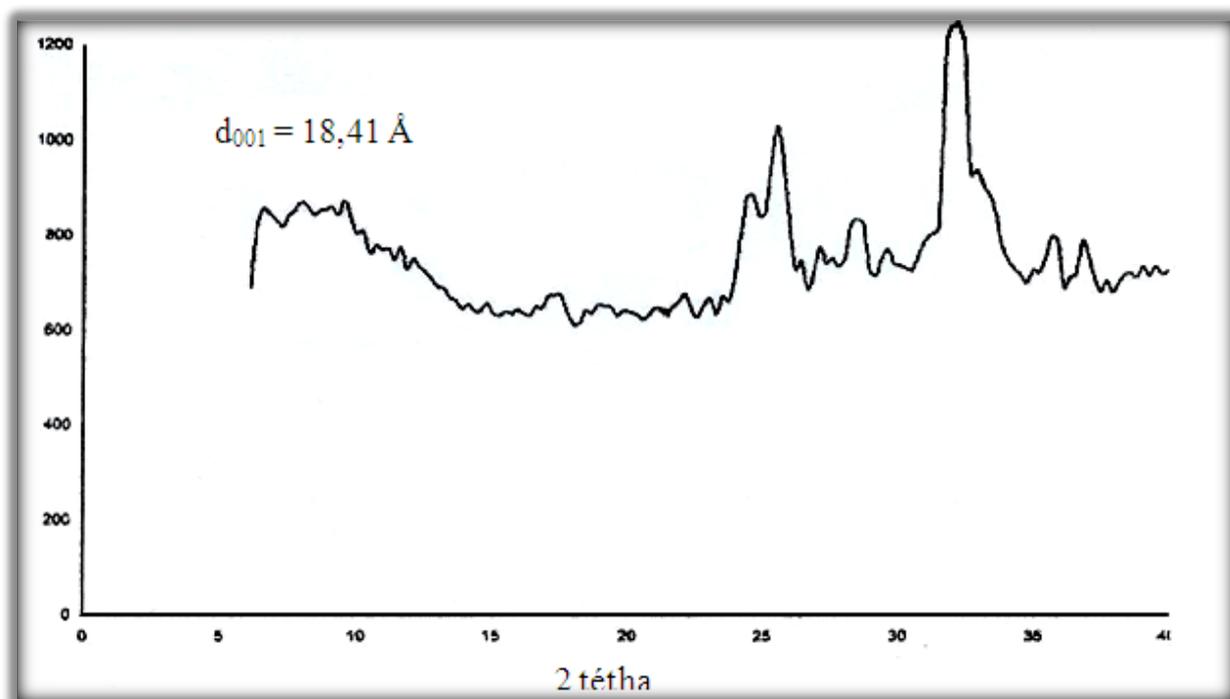


Figure 3.3: Diffractogramme du catalyseur.

3.1.2. La spectrophotométrie infrarouge :

Dans les figures 3.4 et 3.5 sont rapportés les spectres infrarouges respectivement de la Mont-Na, du catalyseur calciné. Nous retrouvons dans le spectre relatif à la Mont-Na les bandes suivantes :

$3625,92\text{ cm}^{-1}$; $3452,34\text{ cm}^{-1}$; $1635,52\text{ cm}^{-1}$; $1033,77\text{ cm}^{-1}$; $914,20\text{ cm}^{-1}$; $520,74\text{ cm}^{-1}$; $466,74\text{ cm}^{-1}$. Les assignations que nous avons retenues sont celles proposées par DOMINIQUE PLEE [53].

La bande à $3625,92\text{ cm}^{-1}$ correspond à des vibrations des groupes hydroxyles de la couche octaédrique coordonnés à 2 Al. La bande à $3452,34\text{ cm}^{-1}$ provient des vibrations d'élongations des hydroxyles de l'eau interfoliaire et extraparticulaire. La vibration de déformation de l'eau est à $1635,52\text{ cm}^{-1}$. Les vibrations d'élongation Si-O-Si apparaissent à $1033,77\text{ cm}^{-1}$. Les vibrations de déformation OH se manifestent à $914,20\text{ cm}^{-1}$. Elles concernent des modes de vibration dans le plan d'un OH coordonné à 2 Al³⁺. Les bandes restantes concernent essentiellement les vibrations de déformation. Si-O-Al apparaît à $520,74\text{ cm}^{-1}$ et Si-O- Mg à $466,74\text{ cm}^{-1}$.

Comme il a été montré par la diffraction de rayons X, les bandes de vibrations dans le spectre IR relatives à la Mont-Na indiquent aussi le degré de pureté de ce produit résultant de l'opération de purification.

Nous retrouvons dans le spectre relatif au catalyseur calciné les bandes suivantes :

$3421,48\text{ cm}^{-1}$; $1631,67\text{ cm}^{-1}$; $1049,20\text{ cm}^{-1}$; $528,46\text{ cm}^{-1}$; $470,60\text{ cm}^{-1}$.

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

Nous n'avons pas observé de différences importantes entre les spectres I.R. de la Mont-Na et celui de la montmorillonite pontée. Nous constatons, que le spectre I.R. de la montmorillonite pontée ne fournis pas de renseignements exploitables. Les bandes d'absorption des hydroxyles liés au pilier sont noyées dans la bande très intense des hydroxyles octaédriques. Nous suggérons pour cette raison à enregistrer les spectres par la méthode différentielle [53].

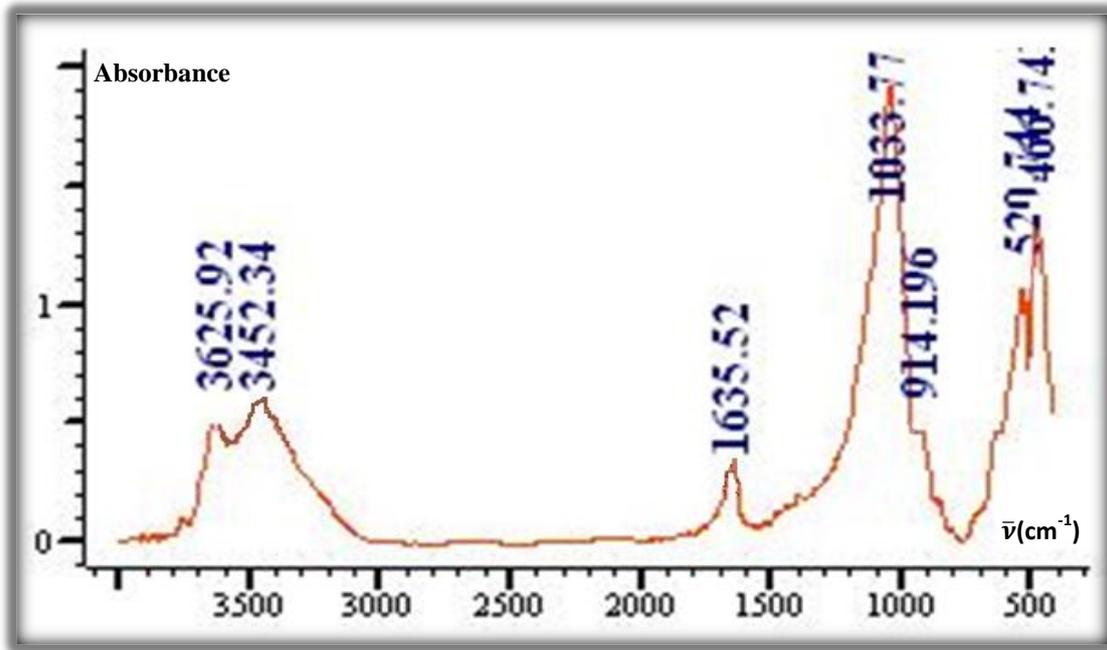


Figure 3.4: Spectre infrarouge du produit Mont-Na.

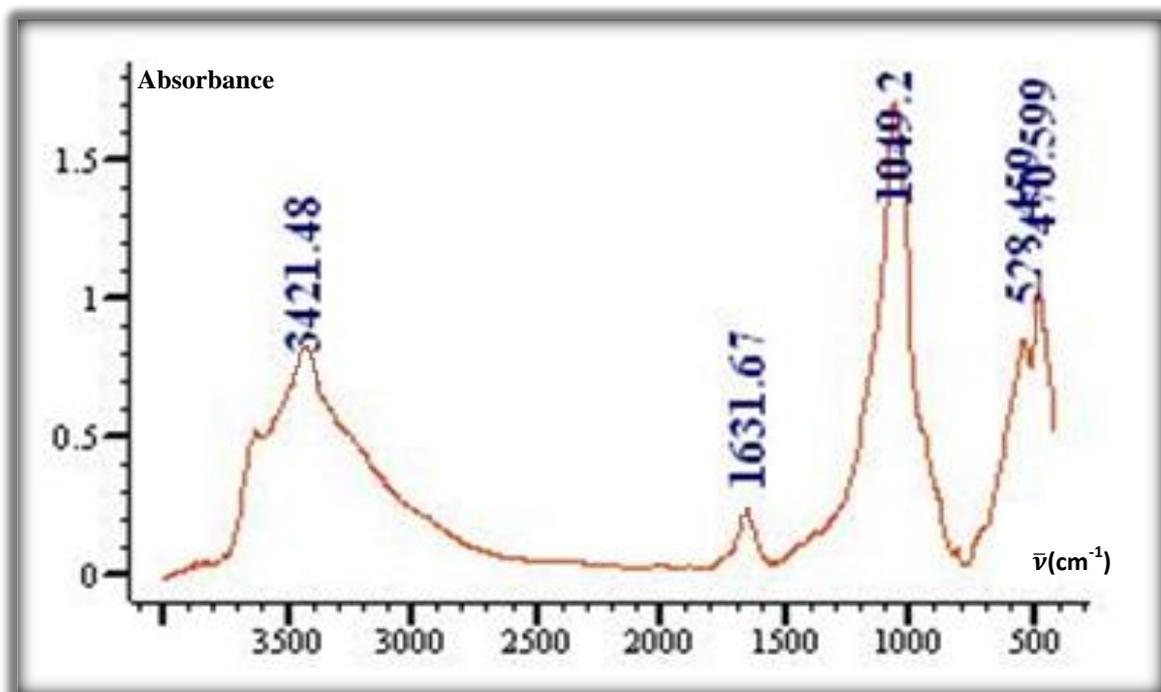


Figure 3.5 : Spectre infrarouge du catalyseur

3.2. Effet des paramètres expérimentaux :

La cinétique de photodégradation des composés organiques par photocatalyse est intimement liée aux paramètres expérimentaux.

Quelques paramètres sont discutés, dans ce principe, en mettant l'accent sur la dégradation de l'acide humique sur l'argile pontée.

Les résultats de dégradation par photocatalyse du composé modèle sont présentés avec le plan suivant :

- L'étude de la dégradation de l'acide humique par photolyse ;
- L'étude de la dégradation de l'acide humique avec différentes concentrations du photocatalyseur pour une concentration initiale de 10 mg/l ;
- L'étude de la dégradation de l'acide humique avec l'effet du temps de séjours pour une concentration initiale de 10 mg/l ;
- L'étude de la dégradation de l'acide humique avec l'effet du pH pour une concentration initiale 10 mg/l.

3.2.1. La photolyse :

La photolyse directe consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde disponible au laboratoire (une lampe UV 24 watts), afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, les molécules sont activées par les photons avant d'être dégradées [54].

Dans une même molécule, plusieurs transitions électroniques sont possibles avec des probabilités variables (multiplicité de spin, transitions électroniques) et l'énergie acquise par une molécule électroniquement excitée peut être dissipée par diverses voies (processus photophysiques des désactivations non radiatives ou radiatives, transformation photochimique avec formation de sous-produits primaires) [54].

Dans une même molécule, plusieurs transitions électroniques sont possibles avec des probabilités variables (multiplicité de spin, transitions électroniques) et l'énergie acquise par une molécule électroniquement excitée peut être dissipée par diverses voies (processus photophysiques des désactivations non radiatives ou radiatives, transformation photochimique avec formation de sous-produits primaires) [54].

Afin d'évaluer une éventuelle photosensibilité de l'acide humique, des expériences ont été effectuées avec circulation de la solution d'acide humique durant 120, 150, 180 et 270 (min) dans le réacteur photocatalytique avec irradiation UV à pH basique, ces expériences sont conduites afin de s'assurer que le polluant n'est pas photosensible et que la dégradation n'est pas trop importante en présence d'UV uniquement.

D'autres essais ont été menés en variant les valeurs du pH (pH= 2 ; 10).

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

Les résultats de dégradation par photolyse du composé modèle l'acide humique sont schématisés respectivement dans les figures 3.6 et 3.7. Comme le montrent ces figures l'acide humique est un composé très peu photolysable. En effet, il n'est pas dégradé (ou très lentement) par photolyse en utilisant une lampe 24 watts.

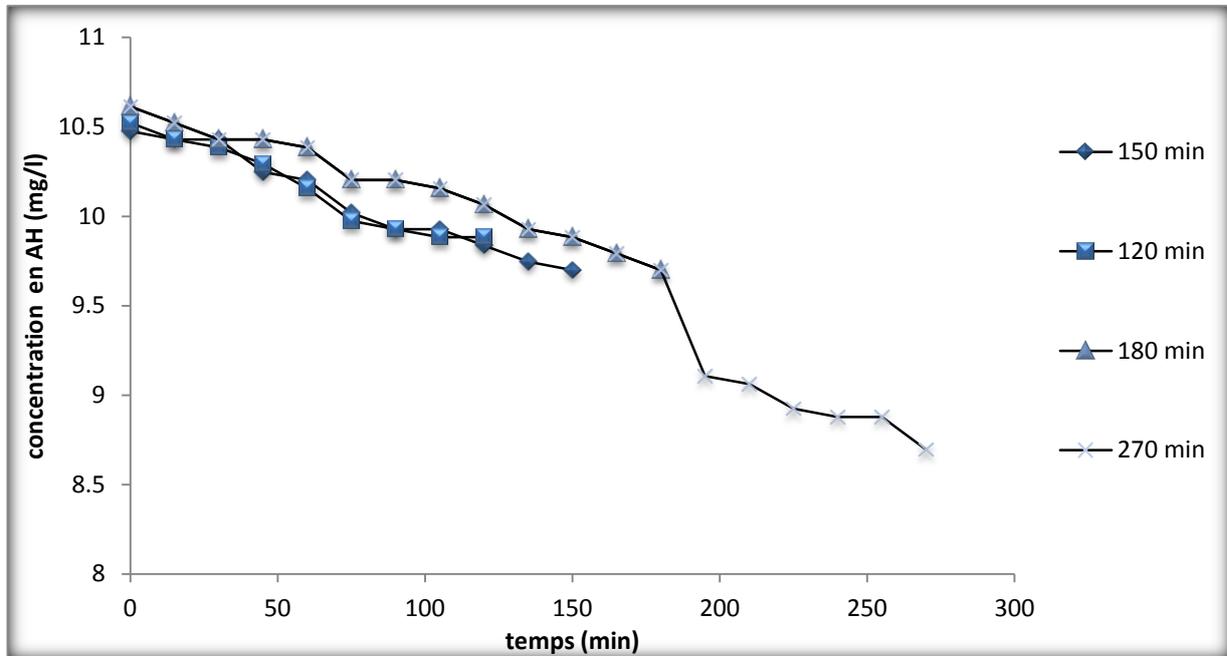


Figure 3.6 : Effet de la durée d'irradiation sur la photolyse des acides humiques à pH=10,3 et $C_0 = 10$ mg/l

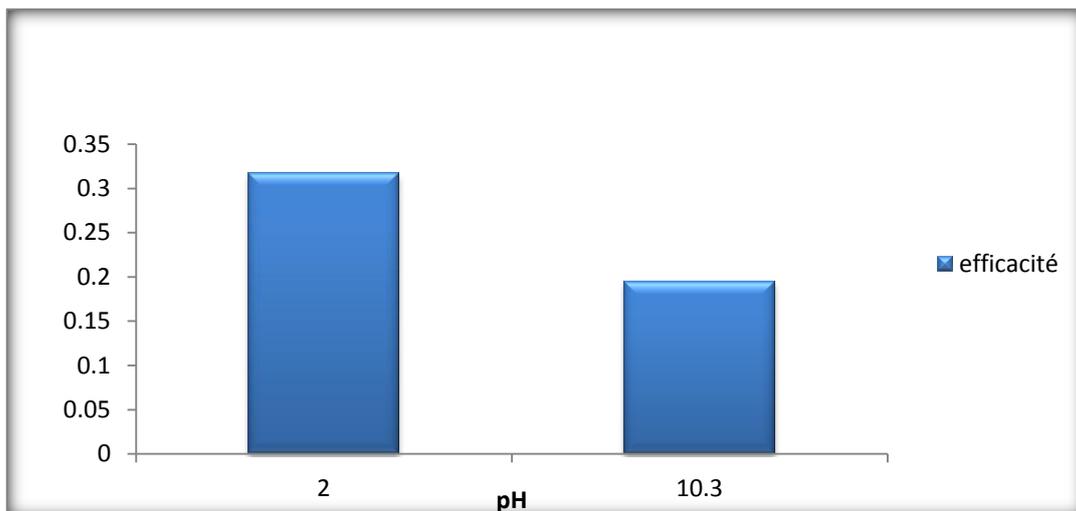


Figure 3.7 : Influence du pH sur l'efficacité sur la photolyse des acides humiques pour une durée d'irradiation de 270 min

D'après les figures 3.6 et 3.7, on remarque que plus la durée d'irradiation UV augmente, plus le taux de dégradation augmente.

Ces résultats trouvés sont conformes à ceux présentés par les auteurs Jae-Kyu Yang, Seung-Mok Lee (2006) [55] qui ont constatés que la destruction de l'acide humique par photolyse directe était approximativement 7% au bout de 30 minutes, cependant aucune évolution n'a été relevée par la suite.

D'après les expériences de photolyse réalisées en variant le pH on remarque une légère amélioration de la dégradation de l'acide humique en ajustant le pH à 2. Vrai semblablement le pH joue un rôle important sur la forme de la macromolécule et la configuration des acides humiques.

En effet, pour un pH acide, la macromolécule est sous sa forme colloïdale. En revanche, un pH acide favorise la solubilité de l'acide humique.

3.2.2 Couplage adsorption/photocatalyse :

La photocatalyse doit être combinée à d'autres techniques de traitement des eaux, comme l'adsorption pour être plus efficace. Les tests d'adsorption effectués ont montré qu'il serait possible de traiter les eaux uniquement par adsorption sur les argiles pontées. Mais, ce procédé qui est un phénomène de transfert, nécessite une grande quantité d'adsorbant et déplace la pollution (ce qui pose le problème du devenir d'adsorbants saturés de polluants). "L'idée" est de trouver une méthode complémentaire à la photocatalyse et avec un coût relativement faible telle que l'adsorption. De plus techniquement nous pouvons imaginer un procédé d'adsorption la nuit et de photocatalyse le jour.

L'objectif de ce travail est donc d'étudier la combinaison des deux procédés : photocatalyse et l'adsorption, de montrer les avantages éventuels et enfin de proposer une installation à l'échelle du laboratoire qui permettra de traiter plusieurs litres d'une solution contenant des acides humiques.

L'étude de couplage adsorption /photocatalyse, portent sur les modes de fabrication de nouveaux matériaux tels que l'argile pontée.

Notre objectif aussi est de traiter des eaux polluées et de valoriser les minerais qui constituent une richesse nationale. Il s'agit en fait d'élaborer un système efficace et peu coûteux, facile à utiliser avec peu de maintenance et peu gourmand en énergie. Nous avons effectué une série de tests photocatalytiques et d'adsorption.

Dans le but de quantifier les phénomènes d'adsorption, la solution circule pendant 1 heure et demi dans le réacteur photocatalytique avec la lampe UV éteinte. Cette manipulation permet de s'assurer que la diminution de la concentration résulte d'une simple adsorption.

3.2.2.1 Influence de la concentration massique du catalyseur :

Les études de dégradation de l'acide humique (10 mg /l) par photocatalyse ont été réalisées avec différentes concentrations massiques de catalyseur variant de 0.05 à 1 (g/l) de l'argile pontée en suspension dans le réacteur, sous irradiation d'une lampe 24 Watts.

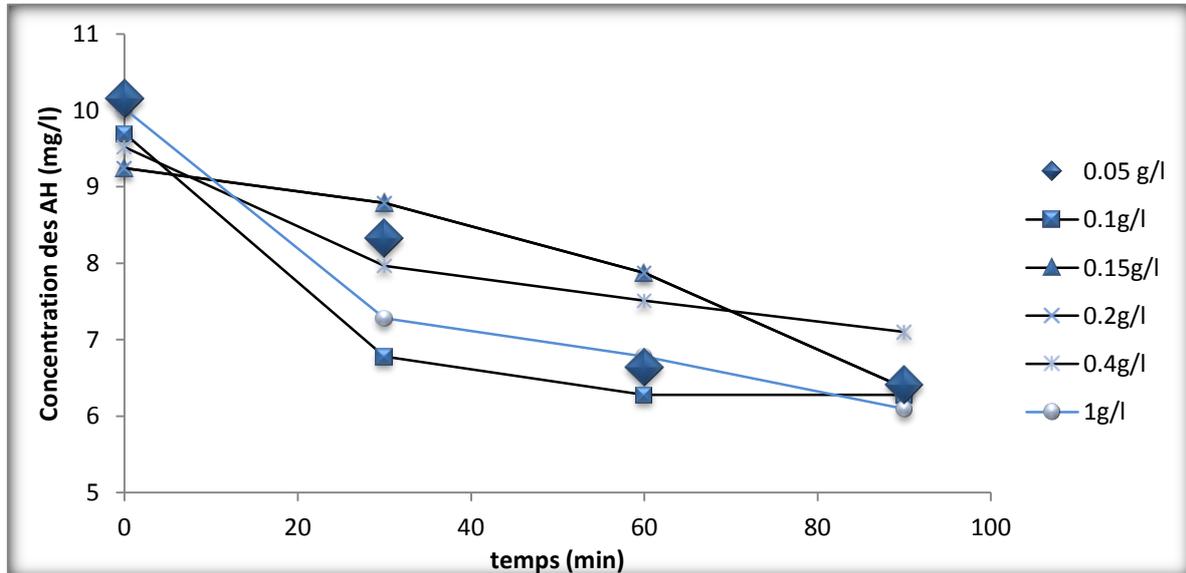


Figure 3.8 : Effet de la concentration massique du catalyseur sur l'adsorption des acides humiques à pH=2

L'adsorption de l'acide humique sur l'argile pontée au fer est illustrée sur la figure 3.8. Le taux d'adsorption maximale atteint la valeur de 39,1%. Il s'agit d'une proportion élevée par rapport à d'autres substrats tels que le phénol qui présente moins de 5% d'adsorption [56]. Comparativement au phénol l'acide humique est caractérisé par une adsorption plus élevée. Ceci est expliqué par la taille de l'acide humique relativement plus grande et le nombre des groupes fonctionnels.

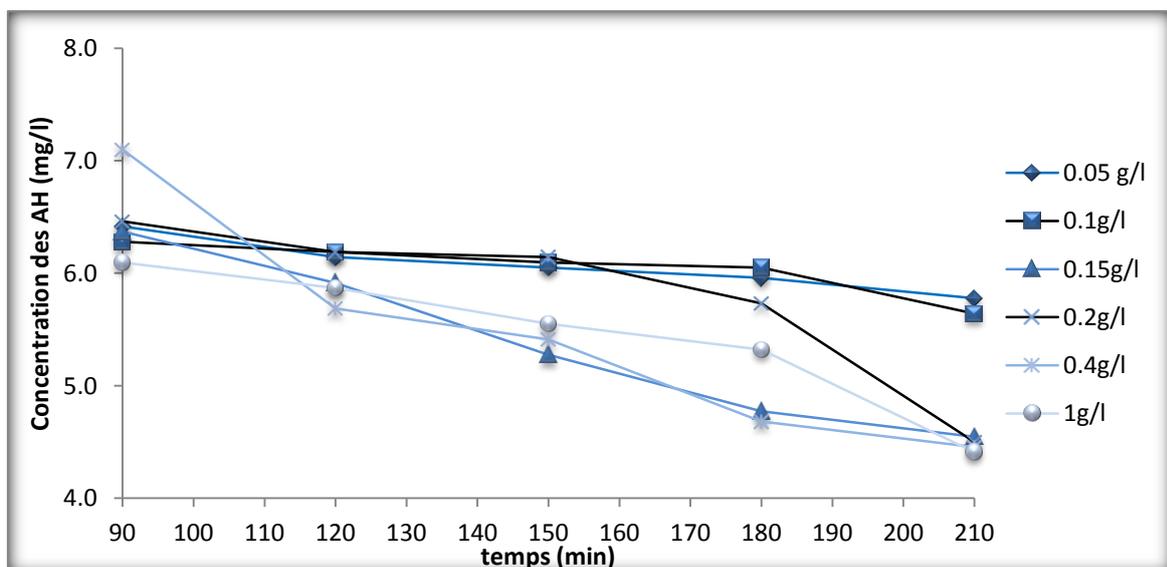


Figure 3.9 : Effet de la concentration massique du catalyseur sur la photodégradation des acides humiques à pH=2

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

Les courbes de la figure 3.9 montrent que la dégradation de l'acide humique augmente quand la concentration du catalyseur augmente. Après 210 minutes de photocatalyse, la dégradation est environ 37% avec concentration initiale d'acide humique de 10 mg/L. L'évolution de la courbe mis en évidence deux zones distinctes la réaction se déroule rapidement, ensuite elle se produit lentement.

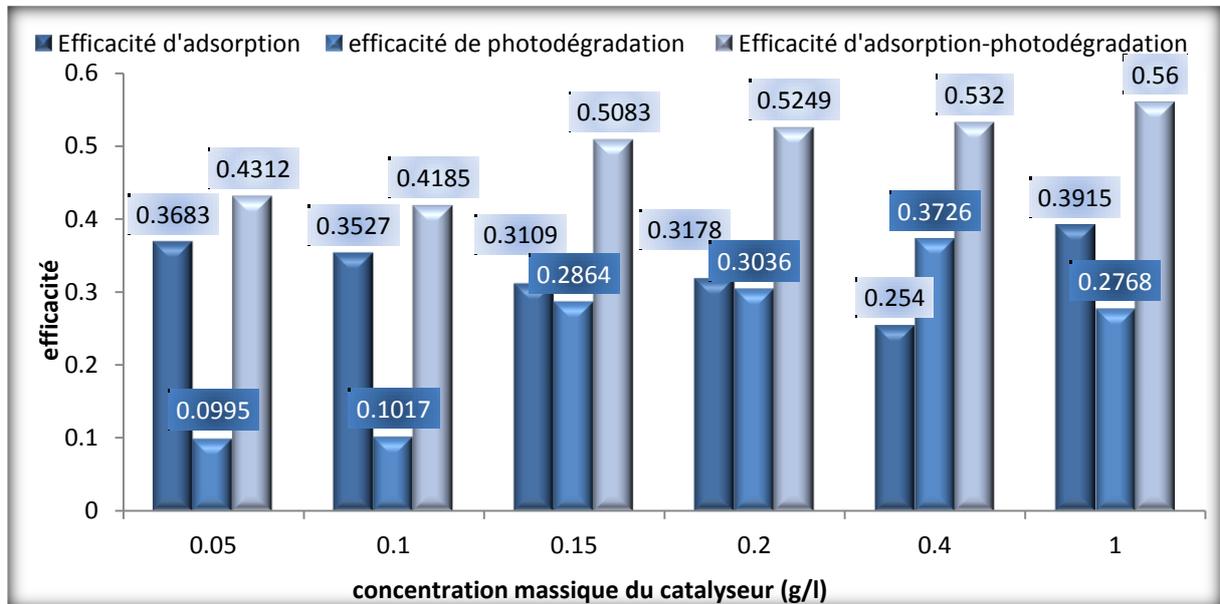


Figure 3.10 : Influence de la concentration massique du catalyseur sur l'efficacité de la photodégradation des acides humiques à :

pH=2 ; $C_0=10$ mg/l ; 270 min d'irradiation et $\tau = 10$ min

La figure 3.10 montre que l'efficacité de l'adsorption des acides humiques est plus ou moins indépendante de la concentration massique du catalyseur dans l'intervalle (0,05 à 1 (g/l)) puisque cette efficacité avoisine les 35%. En revanche l'augmentation de la masse du catalyseur influe considérablement l'efficacité de la dégradation des acides humiques. En effet cette efficacité varie de 9% à 37%. L'optimum est atteint pour une concentration massique de 1g/l.

L'évolution de la réaction est due certainement à une dégradation des carboxylate ou des phénolates entraînant l'apparition d'une chaîne plus courte de l'acide humique (dépolymérisation) suivie par une ré-adsorption de macromolécules [43].

Afin de vérifier que la photocatalyse conduit à une dégradation totale de l'acide humique, l'évolution du carbone organique total (COT) doit être suivie en fonction du temps.

La coloration de l'acide humique perturbe la transmission de la lumière UV-Vis vers la surface de l'argile pontée au fer, mais, la présence de cette dernière compense largement cet inconvénient par l'effet bénéfique qu'il a sur la sorption du polluant. On note aussi, une décantation rapide des particules qui permet une bonne séparation sur filtre du matériau de l'eau.

3.2.2.2. Influence du temps de passage :

La figure 3.11 présente la concentration résiduelle des acides humiques en fonction du temps de l'opération pour des débits de circulation donnés correspondant à des temps de séjour dans le réacteur hélicoïdal variant de 10 à 82 min. Il apparaît que cette variation suit la même allure, permettant d'atteindre des concentrations résiduelles variant de 6.4 à 7.5 mg/L. A cet effet, il est à noter que l'adsorption des acides est peu dépendante du débit de circulation dans le réacteur (temps de séjour).

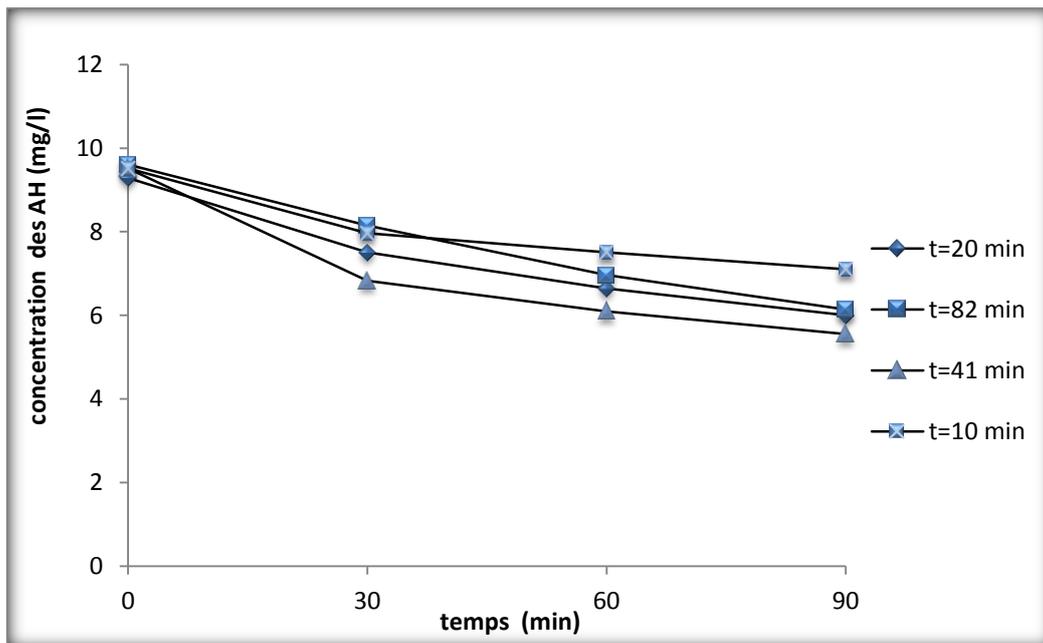


Figure 3.11 : Effet du temps de séjours sur l'adsorption des acides humiques.

L'évolution de la concentration résiduelle des acides humiques en fonction du temps d'irradiations UV, pour différents débits correspondant à des temps de séjours variant de 10 à 82 minutes (Fig. 3.12), permet de se rendre compte de l'effet de la photodégradation des acides humiques dans un réacteur hélicoïdal. En effet, pour des débits compris entre 10 et 40 ml/min, la diminution de la concentration résiduelle des AH reste comparable, en revanche elle est beaucoup moins importante que celle observée pour un débit correspondant de 5ml/min ($t=82$ min) équivalent à une efficacité de photodégradation de l'ordre de 85%.

D'une manière abrupte, la photodégradation est largement influencée par le temps de séjour qui dépend de la cinétique. Pour les conditions opératoires définies dans ce travail l'optimum est atteint pour un temps de contact de 82 min pour une concentration de 10 mg/l, sous une irradiation de 24 watts.

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

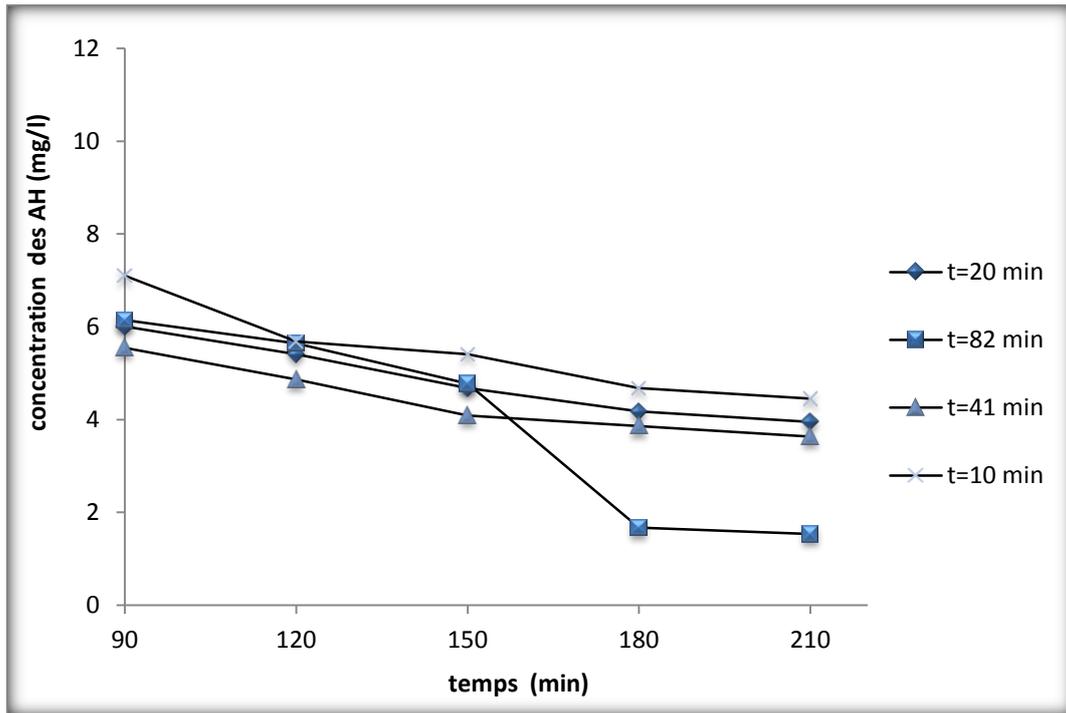


Figure 3.12 : Effet du temps de séjours sur la photodégradation des acides humiques.

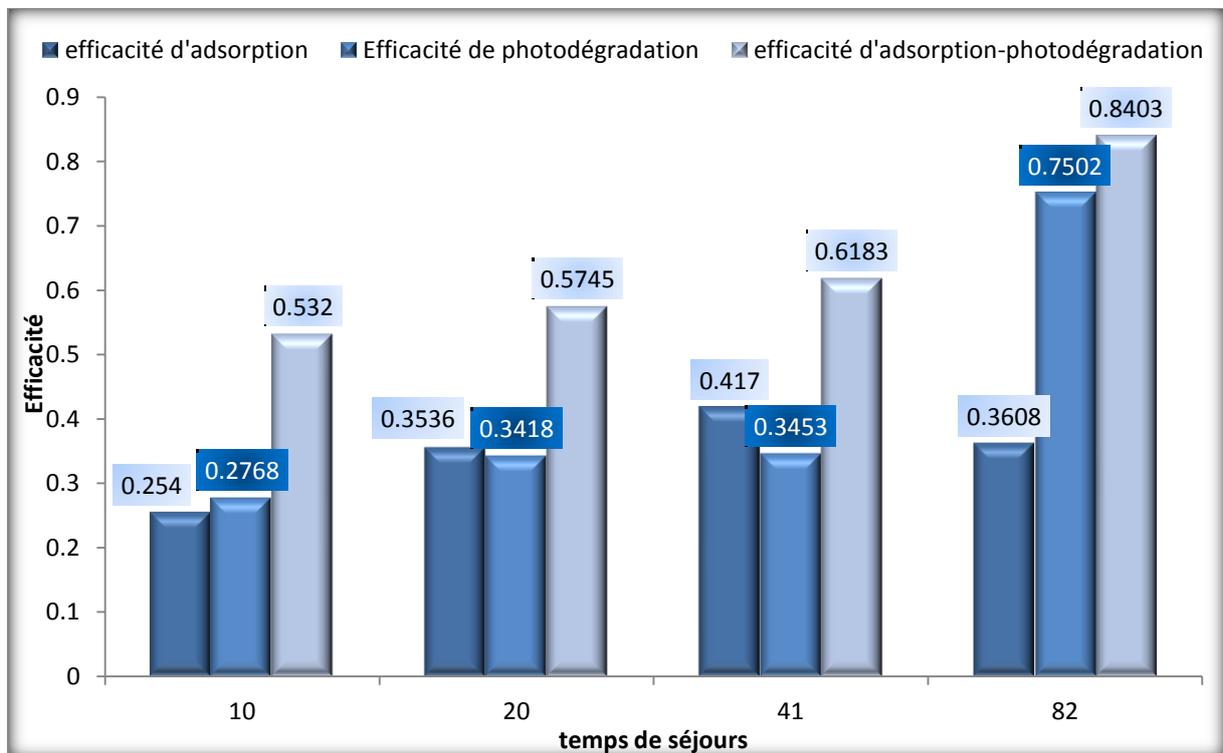


Figure 3.13 : Influence du temps de séjours sur l'efficacité de la photodégradation des acides humiques.

3.2.2.3. Détermination du volume effectif du réacteur hélicoïdal :

Le rendement optimal de la dégradation des acides humiques qui est de l'ordre de 84% est obtenu après un temps de séjour de 82 min dans le réacteur hélicoïdal de volume total de 410cm³. Le volume occupé par le catalyseur est de 292.8 cm³, ce qui correspond à environ 71% du volume total du réacteur.

D'autre part, il apparaît que les 20 premières spires du réacteur sur les 28 sont occupées par le catalyseur. (Voir figure 3.13)

On déduit que pour ce nouveau volume on a un autre temps de séjour mesuré qui est égal à $\tau_{\text{réel}}=58$ min.



Figure 3.14 : schéma représentant le volume du réacteur occupé par le catalyseur

3.2.2.4. Détermination de la vitesse minimale d'entraînement des particules du catalyseur :

Calcul du nombre de Reynolds :

Pour la détermination de la vitesse d'entraînement on doit calculer d'abord le nombre de Reynolds de la particule :

$$Re_p = \frac{\rho \cdot U_f \cdot d_p}{\mu}$$

Données :

$$\mu = 10^{-3} \text{ Pa.s}$$

$$\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$d_p = 1 \text{ mm}$$

$$S = 0,07 \text{ cm}^2$$

$$Q = 5 \text{ cm}^3/\text{min}$$

Application :

$$U_f = \frac{Q}{S} = \frac{5}{0,07 \cdot 60} = 1,18 \text{ cm/s}$$

$$Re_p = \frac{10^3 \cdot 1,18 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3}}{10^{-3}}$$

$$Re_p = 11,8 \qquad 1 < 11,8 < 500$$

Calcul de la vitesse d'entraînement :

Si en première approximation, le diamètre moyen de l'agrégat est de l'ordre de 1mm et pour une masse volumique d'environ 1200 Kg /m³.

Suivant la valeur de Re_p , on a trois expressions de la vitesse d'entraînement théorique de la particule:

$$\text{Loi de Allen (1 < } Re_p < 500): \qquad U_{ent} \approx \left| 1,78 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{d^3 \cdot \Delta\rho^2 \cdot g^2}{\rho_f \cdot \mu} \right|^{1/3}$$

$$U_{ent} \approx \frac{(1 \cdot 10^{-3})^2 \cdot (1200 - 1000) \cdot 9,81}{18 \cdot 10^{-3}}$$

$$U_{ent} \approx \left| 1,78 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{(10^{-3})^3 \cdot (1200 - 1000)^2 \cdot 9,81^2}{10^3 \cdot 10^{-3}} \right|^{1/3}$$

$$U_{ent} \approx 0,041 \text{ m/s}$$

3.2.3. Influence du pH :

La littérature s'accorde à dire que la valeur du pH est de loin le facteur le plus influent dans le processus de photocatalyse. Pour ces raisons, des expériences ont été réalisées afin de trouver une valeur de pH où la réaction de dégradation était fortement accélérée. Les résultats obtenus des expériences de dégradation photocatalytique pour différentes valeurs de pH sont illustrés dans la figure 3.15.

Ainsi, l'évolution de la dégradation a été observée à $\text{pH} = 2 \pm 0,1$, à $\text{pH} = 4 \pm 0,1$, à $\text{pH} = 7 \pm 0,1$ et à pH basique, c'est-à-dire à $\text{pH} = 10,3 \pm 0,1$. La solution à traiter est maintenue au pH de consigne et circule pendant 210 minutes dans le réacteur photocatalytique. La valeur du pH est maintenue constante à l'aide d'une solution de HCl 4N ou excepté lorsque l'essai est réalisé à pH basique. Deux niveaux de pH (2 et 4) ont été testés afin d'évaluer un éventuel effet de l'acidité sur les performances de la photocatalyse. Les meilleurs résultats sont obtenus avec une solution acidifiée à $\text{pH} = 2$. En effet, les essais indiquent que la différence entre la dégradation de la solution à $\text{pH} = 2$ et celle de la solution à pH basique est très importante.

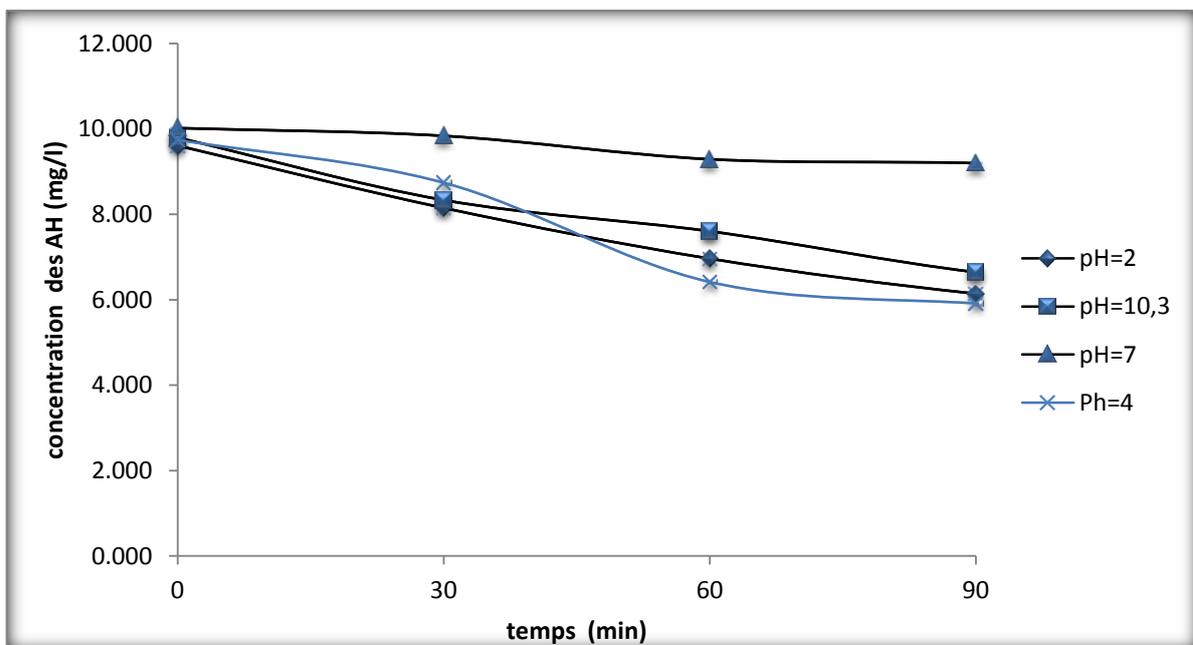


Figure 3.15 : Effet du pH sur l'adsorption des acides humiques.

À $\tau = 82$ min, $C_{\text{ini}} = 10$ mg/l, $C_{\text{m}} = 1$ g/l.

L'influence du pH sur la vitesse de dégradation du polluant pendant une réaction photocatalytique est souvent difficile à interpréter car il va interférer sur différents paramètres. En solution, le pH agit sur la distribution des charges à la surface du photocatalyseur et sur la taille des agrégats formés quand il s'agit de particules en suspension [56].

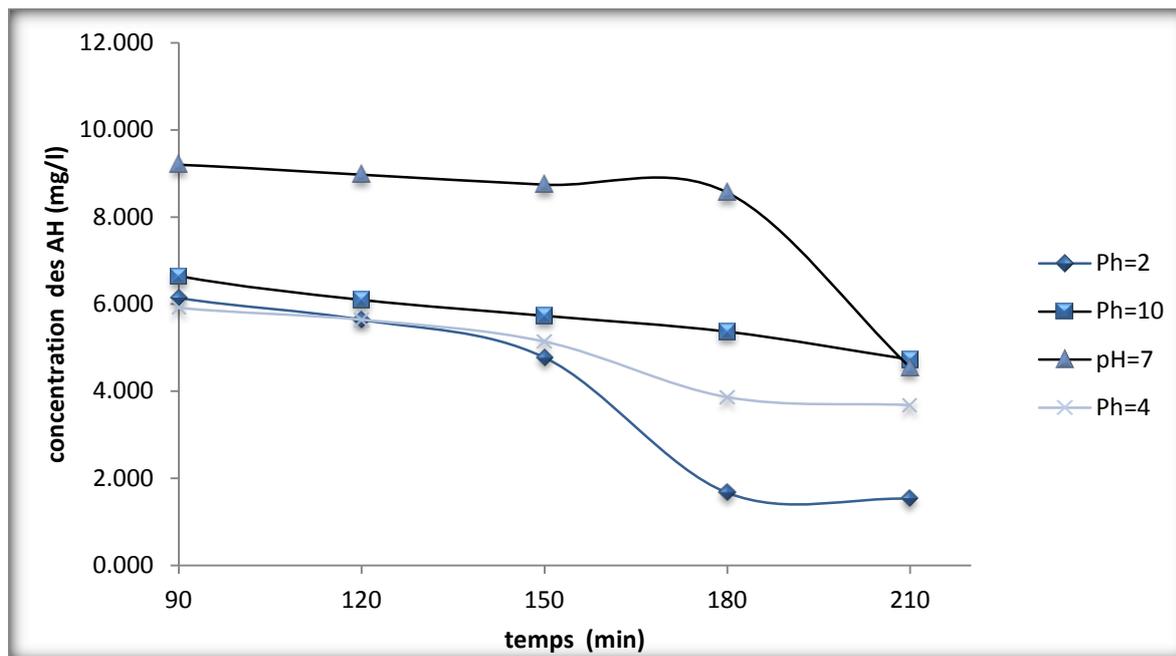


Figure 3.16 : Effet du pH sur l'adsorption des acides humiques.
À $\tau = 82$ min, $C_{ini} = 10$ mg/l, $C_m = 1$ g/l.

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 le photocatalyseur 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 à adsorber [56].

La valeur du pH pour laquelle la charge de surface des particules est nulle s'appelle Point de Charge Zéro (pHPZC). D'après des travaux faits auparavant, les valeurs de point de charge zéro des montmorillonites à piliers de fer à 6,9. Les argiles présentent, en effet, une charge négative à leur surface et ce pour des pH > PZC [56]. Un résultat comparable est obtenu dans le cas de TiO_2 . Le point de charge zéro du TiO_2 P25 est égal à 6,8. La surface de TiO_2 est positivement chargée dans des conditions acides (pH < 6,8), alors qu'elle est négativement chargée en milieu alcalin (pH > 6,8) [57].

A faibles valeurs de pH la présence de charges positives sur la bentonite pontée facilite l'adsorption de l'acide humique chargé négativement. Cependant à des valeurs plus élevées de pH, l'interaction électrostatique entre les charges négatives sur les argiles pontées et l'acide humique provoque un effet de répulsion entre l'acide humique et les argiles pontées. C'est-à-dire l'augmentation des charges négatives entre l'adsorbant et l'adsorbat entraîne la diminution de l'adsorption [55].

La modification de charges présentes à la surface du catalyseur influe sur l'adsorption des molécules réactives au niveau de la surface de catalyseur, étape importante pour que la réaction photocatalytique ait lieu.

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

D'après les études de Jae-Kyu Yang, Seung-Mok Lee (2006) [54], il a été trouvé que 65% de l'acide humique sont dégradés au bout de 120 minutes en utilisant le système TiO_2/UV , ce dernier système offre 35% de plus de taux de dégradation par rapport au système TiO_2 seul [57].

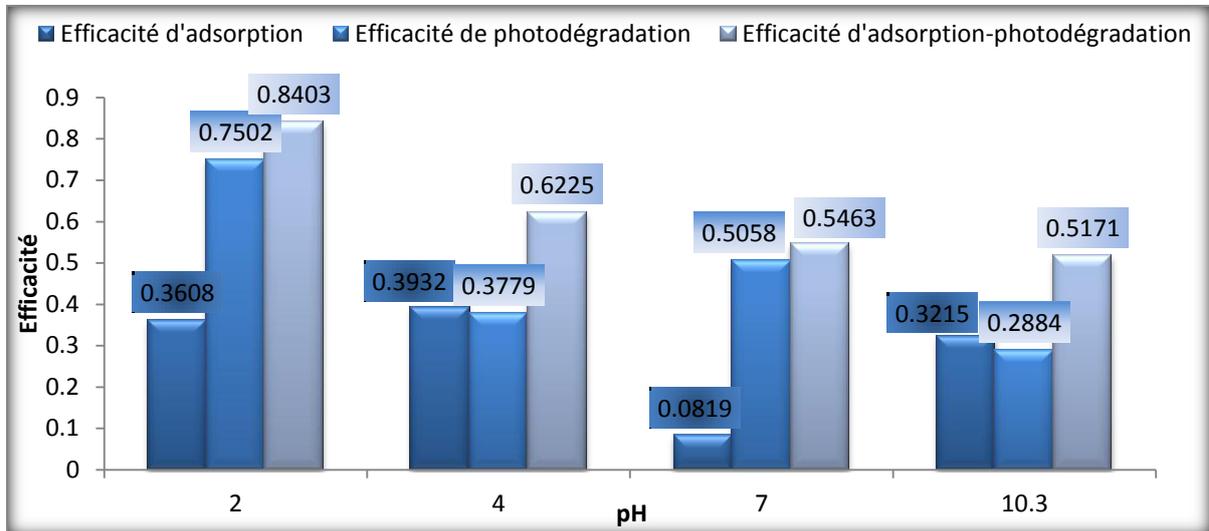


Figure 3.17 : Influence du pH sur l'efficacité de la photodégradation des acides humiques.

1. Principaux types des techniques d'oxydation avancée :

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

1.1 Procédé d'ozonation :

1.1.1 Ozonation (O₃) :

Etant un oxydant puissant, l'ozone réagit avec les substances organiques dissoutes soit par attaque électrophile ou par réaction indirecte des radicaux libres produits au cours du processus chimique [1, 2]. Contrairement aux rejets contenant des colorants réactifs acides et basiques, les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer [3]. La généralisation de cette technique est limitée d'une part par les coûts généraux que nécessite sa mise en œuvre et d'autre part la faible solubilité de cet oxydant dans l'eau. Ainsi que son transfert de masse très faible. [1].

1.1.2 Peroxonation (H₂O₂/O₃) :

Dans le but d'améliorer l'efficacité de l'oxydation par l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. C'est la peroxonation. L'interaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'ozone conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (1.1) [4]:



Il est constaté que malgré une amélioration due aux radicaux hydroxyles, ce système reste tributaire de la vitesse lente de la réaction (1.1). En plus, la faible solubilité d'O₃ et la forte consommation énergétique sont des facteurs limitant pour ce procédé.

1.2 Procédé Fenton (Fe²⁺ / H₂O₂) :

Fenton décrit à la fin du 19^e siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide [5]. Par la suite, d'autres travaux ont montré que la combinaison de H₂O₂ et de Fe²⁺ appelée alors «réactif de Fenton», constitue un moyen efficace dans l'oxydation d'une grande variété de substrats organiques [6, 7]. Ce n'est que plus tard que Haber et Weiss [8] ont mis en évidence la formation du radical hydroxyle comme responsable de l'oxydation des différentes molécules organiques. Malgré sa mise en œuvre relativement simple, ce mode de traitement présente certains inconvénients majeurs tels que l'obligation de travailler à un pH acide (pH ≅ 3) ainsi que le coût du traitement très élevé [1].

1.3 Procédé photochimique homogène UV :

La photochimie peut être définie comme la discipline qui traite de l'interaction rayonnement–substrat. Chaque molécule électroniquement excitée subirait entre autre une transformation chimique. Lorsque la molécule considérée n'absorbe pas dans le domaine des radiations étudiées, on introduit dans le milieu une autre molécule appelée photosensibilisateur qui a pour rôle de transmettre l'énergie lumineuse absorbée à la molécule cible. Cette technique d'oxydation avancée regroupe cinq types de procédés cités ci-dessous :

- Photolyse de l'ozone (O_3/UV)
- Photolyse de H_2O_2 (H_2O_2/UV)
- Photo-peroxonation ($O_3 / H_2O_2 / UV$)
- Photocatalyse homogène (système $H_2O_2 / Fe^{2+} / UV$): nommé aussi procédé Photo-Fenton.

1.4 Procédés électro-fenton :

Dans le domaine environnemental, les procédés électrochimiques représentent une alternative intéressante aux techniques classiques d'épuration des eaux polluées. Dans ce sens différents types d'électrodes ont été élaborées par différentes équipes de recherche.

Dans ces traitements oxydant électrochimiques deux types d'électrodes sont distinguées :

- 1) l'électrode est active et participe de façon indirecte à l'oxydation du produit organique ;
- 2) l'électrode est inerte et participe à l'oxydation par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles formés pendant l'électrolyse de l'eau, les procédés utilisant ce type d'électrode est le plus étudié. Ce dernier est basé sur la production continue du peroxyde d'hydrogène et l'ajout des ions Fe^{2+} en solution pour augmenter son pouvoir oxydant. Le radical hydroxyle peut être alors généré dans le milieu par la réaction de Fenton. Puis l'augmentation de la vitesse de dégradation par irradiation avec une lumière UV de $\lambda_{max} = 360$ nm. [9].

Suite aux techniques citées auparavant la photocatalyse a été introduite dans les années 1930 [10,11] et qui est encore sujet à beaucoup d'actualité. La dite technique est détaillée dans la partie suivante.

1. La photocatalyse hétérogène :

2.1 Généralités sur la photocatalyse :

La photocatalyse est un cas particulier de la catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide, les photocatalyseurs engendrent la formation de réactifs, capables de décomposer par oxydo-réduction des substances organiques ou inorganiques. Pour certains, l'idée de réaction photocatalytique est fondamentalement incorrecte. Ils expliquent que lors d'une réaction photocatalytique, la lumière remplace le catalyseur.

En réalité, la photocatalyse est une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée photocatalyseur [12].

La photocatalyse hétérogène implique des photo-réactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. Si le processus de **photo-excitation** initial se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va alors interagir avec le catalyseur, ce processus est appelé **photo-réaction catalysée**. Si la **photo-excitation** initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ainsi il est photo-excité, il réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle alors de **photo-réaction sensibilisée**. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur **photocatalyseur** ou à un semi-conducteur photo-sensibilisateur [13].

2.2 Phénomène :

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur, il est schématisé d'une façon succincte dans la figure (1.1).

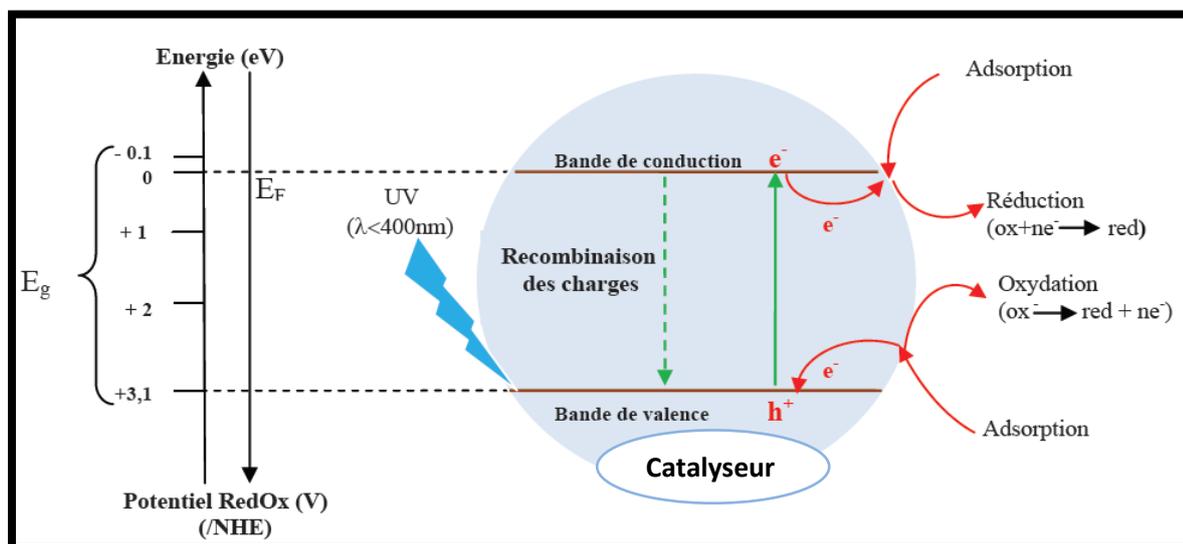


Figure 1.1 : schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule du catalyseur [14]

L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite (band-gap) du semi-conducteur a pour effet le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la bande de conduction et un trou sur la bande de valence.

2.3 Principe :

La photocatalyse hétérogène est une technologie de type TOA basée sur la production et l'utilisation de radicaux hydroxyles OH^\bullet . Ces radicaux ont un important pouvoir oxydant et sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la plupart des composés organiques [15].

La photocatalyse consiste à irradier un semi-conducteur, à l'aide d'un rayonnement ultraviolet ($UV < 380 \text{ nm}$) produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV.

2.4 Mécanismes réactionnels :

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui se caractérisent par l'existence d'une bande interdite ou (bande gap, E_g) séparant les bandes de valence (BV) et de conduction (BC).

2.4.1 Production de paires électron / trou :

Leur excitation photonique par une radiation d'énergie supérieure à E_g , permet à un électron de passer de la bande de valence à la bande de conduction à travers la bande interdite (création d'un site de réduction), formant une lacune électronique (trou positif h^+ : site d'oxydation).



2.4.2 Séparation des électrons et des trous :

La durée de vie des paires (e^-/h^+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Dès lors, en l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu. Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires grâce à des irrégularités de structure ou via des molécules adsorbées. Ainsi, le piégeage des électrons peut intervenir au niveau de sites défectueux du catalyseur ou des molécules d'oxygène adsorbées. Dans ce dernier cas, les molécules d'oxygène forment des espèces $O_2^{\circ-}$ très réactives.

2.4.3 Réactions d'oxydation et de réduction :

Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux super-oxydes :



En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut mener à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations, ou par réaction avec $O_2^{\circ-}$:



Et



D'autre part, les trous h^+ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et R° en oxydant ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur :



2.4.4 Dégradation des molécules organiques :

A leur tour, les radicaux générés (OH° , O_2° , R°) sont très oxydants et peuvent décomposer des composés (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants, etc.) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone. [5]

1.5 Développement de la recherche en photocatalyse :

La photocatalyse fut mise en évidence il y a plus de cinquante ans. Son application apparût au Japon en 1967 par Fujishima [16]. C'est dans le début des années 80 que la chimie de l'environnement s'est penchée sur la photocatalyse et l'utilisation potentielle de l'énergie solaire, soit dans le but de la stocker sous forme chimique, soit à des fins de dégradation de contaminants organiques dans l'eau. Le nombre de publications et de congrès dédiés à ces sujets a augmenté de manière impressionnante ces dernières années.

Hustert et al en 1983 ont étudié la dégradation de l'acide 4-hydroxybenzoïque, du 2,6-dichlorothiamide, du 2,4,5-trichlorophénol, de l'atrazine, du diéthylphtalate, et du chlordane dans des suspensions de TiO_2 en phase aqueuse irradiées par une lumière UV artificielle ou solaire. Ollis et al, (1984) ont analysé la dégradation par photocatalyse hétérogène dans l'eau. Doré et al, (1989) ont commencé à caractériser les produits de l'oxydation photocatalysée des composés aromatiques dans des suspensions irradiées de TiO_2 . Pelizzetti et al, (1992) ont étudié les vitesses de dégradation complète pour une famille de polluants importants qui sont les aromatiques chlorés.

Ces recherches cumulées dans le domaine de la photocatalyse sont dues à son intérêt dans le domaine de la dépollution et aussi à ses nombreux avantages d'utilisation car elle peut être réalisée à température ambiante, elle ne nécessite pas l'ajout d'agents chimiques oxydants (O_3 , NH_3 , H_2O_2) et permet l'utilisation de l'énergie solaire directe ou de l'éclairage artificiel dans certaines conditions. Elle permet aussi de répondre à certaines exigences dans des conditions économes en énergie (lampes UV, lumière solaire ou artificielle) [17].

1.6 Applications de la photocatalyse :

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement: destruction des polluants aqueux [18], purification de l'air [19], récupération des métaux, et surtout, plus récemment, obtention de matériaux autonettoyants tels que les surfaces vitrées [20]. Les applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées au stade de pilote industriel [17]. Des réacteurs à source d'irradiation artificielle sont sur le marché [17]. Malgré le faible pourcentage de l'irradiation solaire absorbée (3,5%) par le TiO_2 , des procédés solaires ont été mis en place [21]. Ces études ont montré l'efficacité du procédé sur des familles de composés organiques très différentes telles que les colorants [22], les pesticides [23, 24] et les hydrocarbures saturés ou insaturés [25] et les phénols [26, 27]. Egalement récemment, Wang et al (2009) ont obtenu une dégradation du chloro-4 phénol par photocatalyse avec un catalyseur de type nano-tube de dioxyde de titane [28]. En phase aqueuse, les dégradations photocatalytiques de plus de 360 composés organiques ont été étudiées [29]. Le TiO_2 est aujourd'hui le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse [17].

2. Transfert de masse et adsorption sur un solide :

L'adsorption est une interaction entre une molécule adsorbable (adsorbat) et la surface d'un solide (catalyseur). Elle est due à des phénomènes de diffusion et à des interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle est donc favorisée sur des matériaux ayant d'importantes surfaces spécifiques [5]. Les réactions d'adsorption sont souvent exothermiques. L'étape limitante, autrement dit l'étape la plus lente, impose sa vitesse à l'ensemble du processus. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes décrites sur la figure (1.3).

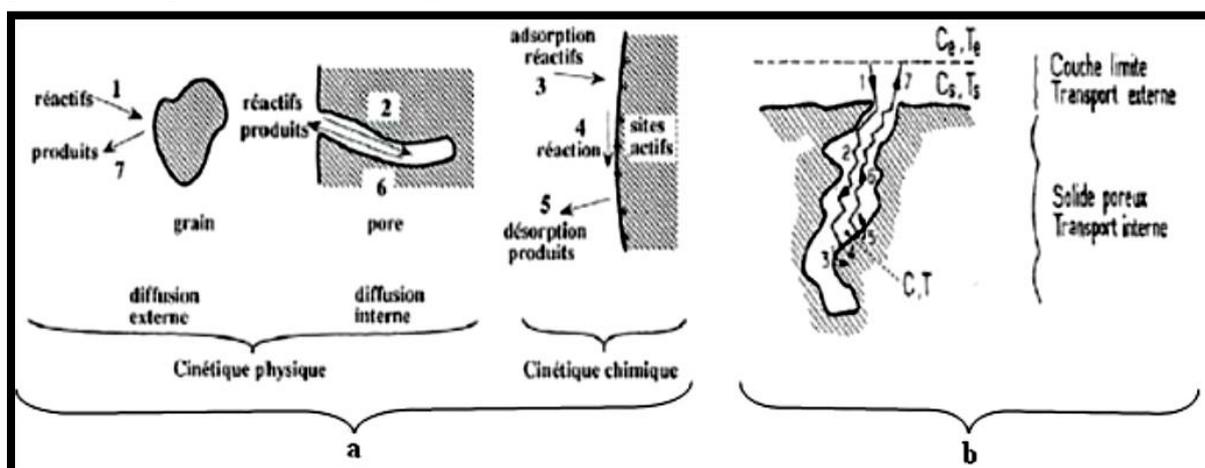


Figure (1.2) : Etape du processus de catalyse hétérogène : (a) vue globale, (b) vue zoomée [28].

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

3. Les différents types de photoréacteurs :

Bien que le nombre de publications concernant les photoréacteurs reste encore faible par rapport à celui traitant des photocatalyseurs, il est en constante augmentation. La « conception » du photoréacteur n'est pas le but principal des recherches en photocatalyse, ce domaine n'a été développé que depuis le début des années 1990.

4.1 Géométries :

Pour les photoréacteurs, la géométrie et les relations spatiales entre le réacteur et la source lumineuse sont très importantes. La configuration géométrique du photoréacteur est déterminée pour obtenir un maximum d'irradiation de la source lumineuse. L'irradiation peut être normale ou parallèle à la surface du réacteur. La figure (1.3) présente les différents types de réacteurs photocatalytiques [12].

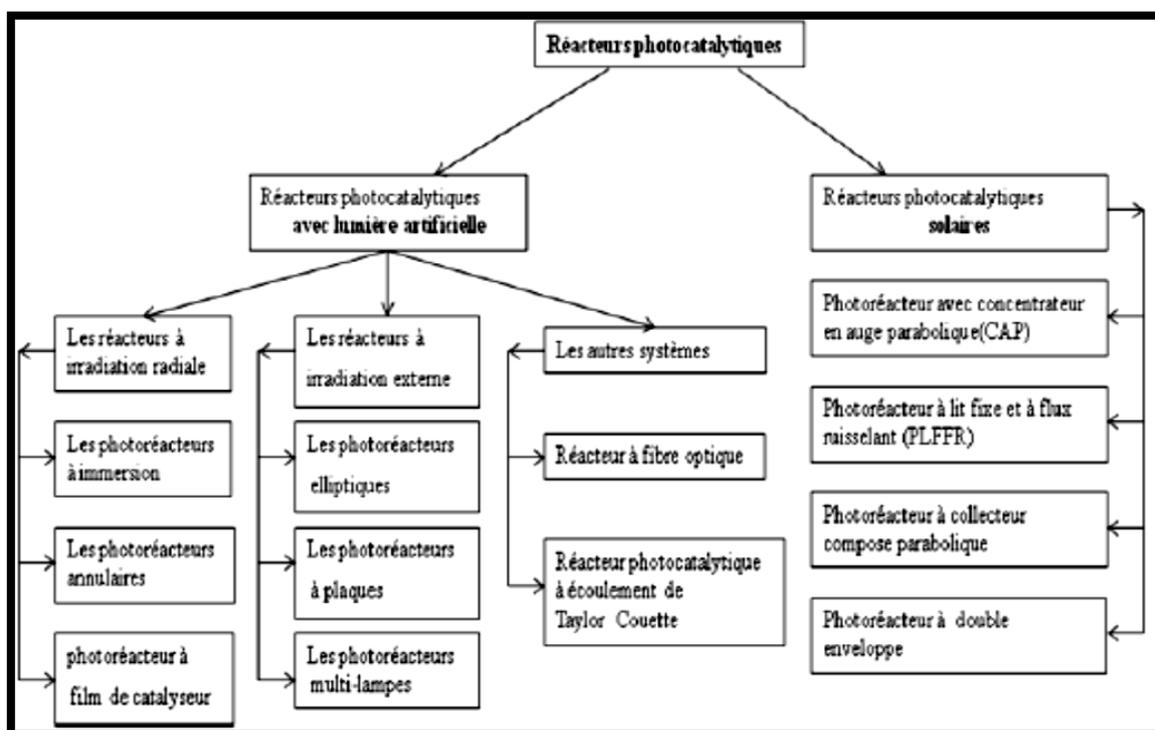


Figure (1.3): Schéma descriptif de différents types de réacteurs photocatalytiques [12].

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

4.1.1 Réacteurs photocatalytiques avec lumière artificielle :

De nombreuses équipes travaillent en laboratoire sur des réacteurs photocatalytiques utilisant des photons UV provenant de lampes. Si les réacteurs diffèrent par des détails de construction (taille, fonctionnement batch ou recirculation, matériaux,... etc.), ils sont toutefois généralement conçus selon deux géométries distinctes [25].

4.1.1.1 Les réacteurs à irradiation radiale (lampe plongeante centrale) :

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

4.1.1.1.a Les photoréacteurs à immersion :

Ce sont les réacteurs les plus simples utilisés dans la majorité des laboratoires et des pilotes industriels. Il s'agit d'un réservoir agité dans lequel les particules solides de catalyseur sont en suspension dans l'eau ou supportés (Figure 1.4.b). Les catalyseurs supportés sont cousus sur un support de verre cylindrique, posé au fond du réacteur. Une ou plusieurs lampes sont immergées dans la solution. Ce système a l'avantage de pouvoir travailler en continue. De plus, cette configuration géométrique est très simple à mettre en place et permet d'obtenir une efficacité photonique très grande [25].

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

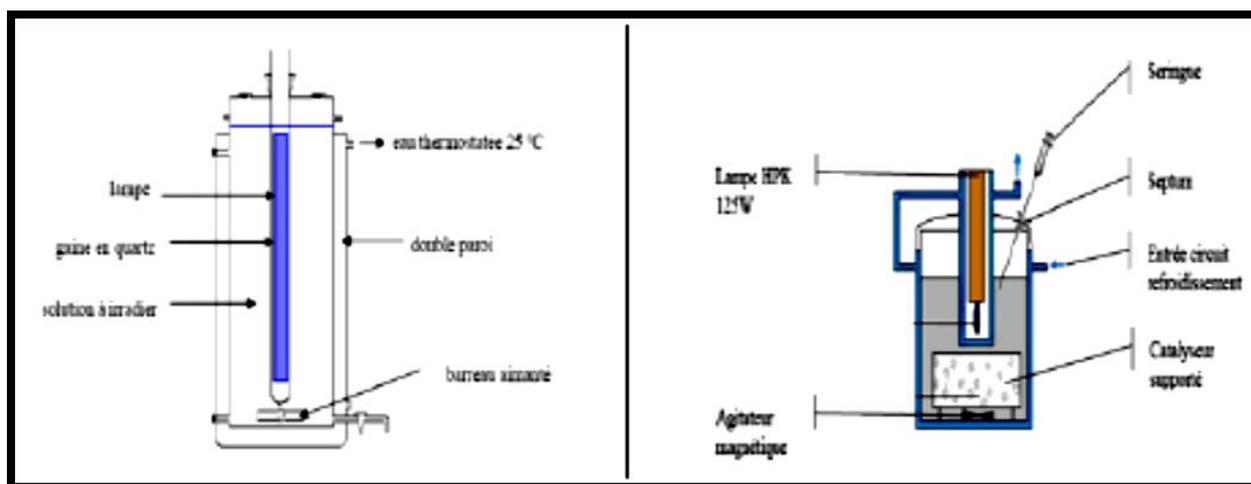


Figure (1.4): photoréacteur à immersion:
a) (catalyseur sous forme en suspension), b) (catalyseur supporté).

4.1.1.1.b Les photoréacteurs annulaires :

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

▪ Phtoréacteur annulaire à film déposé et débit constant :

Le réacteur annulaire à film déposé favorise le contact entre le catalyseur et les photons. Le réacteur est constitué de deux tubes concentriques, le catalyseur est déposé soit en couche mince sur la paroi soit sur un support au niveau de la surface interne du plus grand des eux tubes, alors que la lampe se trouve au centre du plus petit tube. Cette configuration est la plus utilisée en laboratoire, pour l'étude de la cinétique de dégradation des eaux à traiter [12].

▪ Phtoréacteur annulaire à lit fluidisé :

Les réacteurs à lit fluidisé permettent un éclairage plus homogène du catalyseur contrairement aux réacteurs annulaires à lit fixe et donc d'optimiser l'activation du TiO_2 . Ces réacteurs sont utilisés uniquement avec de faibles débits d'effluent [29].

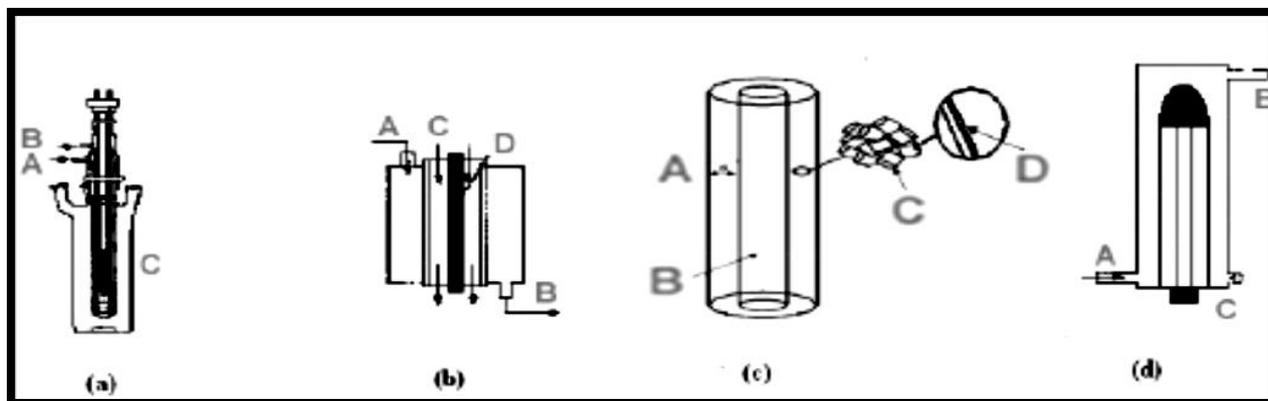


Figure (1.5) : Phtoréacteurs annulaires.

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

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

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

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

▪ Photoréacteur annulaire à lit fixe :

Le réacteur annulaire à lit fixe permet de favoriser le contact entre le catalyseur et les polluants. Le catalyseur est immobile sur un support transparent permettant le passage de la source lumineuse : la lampe se trouve en position centrale. Toutefois, cette configuration est difficilement envisageable à l'échelle industrielle car l'irradiation du TiO₂ ne se fait pas de façon efficace si le lit dépasse 1,2 cm d'épaisseur [29].

4.1.1.1.c Les réacteurs à irradiation externe :

Ils utilisent des sources lumineuses situées à l'extérieur du fluide à traiter, autour du corps du réacteur. Les parois doivent alors être le plus transparentes possibles à la lumière afin de ne pas absorber le rayonnement à la longueur d'onde émise par les lampes [12]. Les formes les plus courantes sont les suivantes :

▪ Les photoréacteurs elliptiques :

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

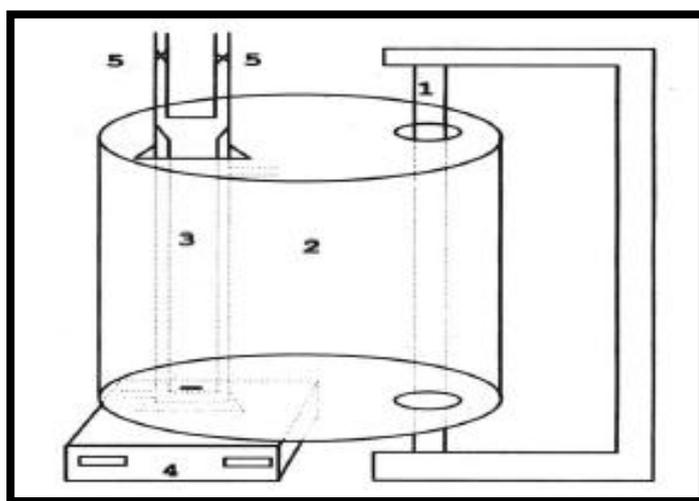


Figure (1.6) : Photoréacteur elliptique.

- . Lampe ; 2. Cylindre à base elliptique ; 3. Réacteur en pyrex ; 4. Agitateur ;
5. Robinet de remplissage

▪ Les photoréacteurs à film de catalyseur à irradiation extérieure

Le réacteur cylindrique et le catalyseur sont posés sur la paroi interne du photoréacteur, l'irradiation se fait à l'extérieur du réacteur.

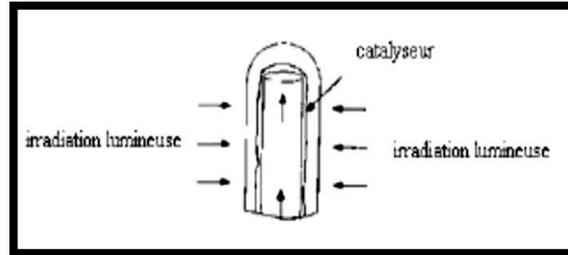


Figure (1.7): Photoréacteur à film tombant de catalyseur à irradiation extérieure

▪ Photoréacteur annulaire à lit fluidisé à irradiation extérieure

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

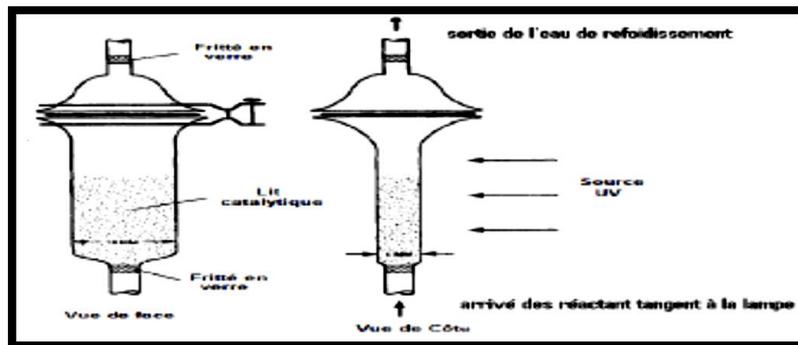


Figure (1.8) : Photoréacteur annulaire à lit fluidisé à irradiation extérieure [12].

▪ Les photoréacteurs multi-lampes

Le réacteur photocatalytique est un cylindre, entouré de plusieurs lampes. Cette géométrie est souvent utilisée lorsque les lampes sont fluorescentes car elles ont une puissance très faible, généralement, les surfaces réfléchissantes sont paraboliques et les lampes au centre [12].

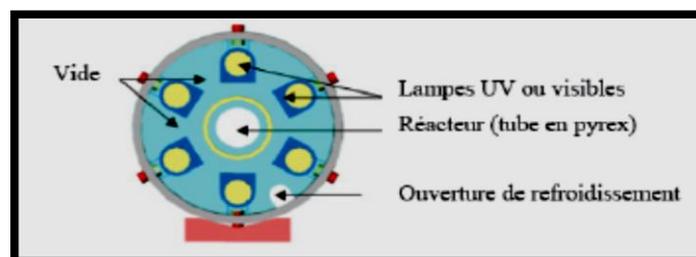


Figure (1.9): Photoréacteur multilampe : Coupe transversale du réacteur photocatalytique.

4.1.1.1.d Autres systèmes

Des équipes ont cherché à développer des réacteurs rompant avec les géométries classiques pour optimiser l'éclairage du catalyseur, l'agitation de l'effluent ou la consommation énergétique. Parmi ces réacteurs, citons par exemple le réacteur à fibre optique où l'irradiation est assurée par des fibres optiques de silice transparente aux ultraviolets. Elles sont couvertes de TiO_2 après avoir été débarrassées de leur gaine protectrice. En utilisant ce système, on limite la perte d'énergie lumineuse. Cependant, ce système se caractérise par la fragilité des fibres optiques et la faible adhérence du TiO_2 sur ces fibres (voir la figure (1.10)), Le réacteur photocatalytique à écoulement de Taylor Couette (voir la figure (1.11)), est un autre exemple de conception originale. Le transfert de matière de la solution à traiter est assuré par un vortex de Taylor, créé par deux cylindres concentriques tournant à vitesse différente. Le fluide circulant entre ces deux cylindres est soumis à un vortex de Taylor, ce qui assure une turbulence importante en tous points du réacteur et un transfert de matière favorisé entre la solution à traiter et le catalyseur.

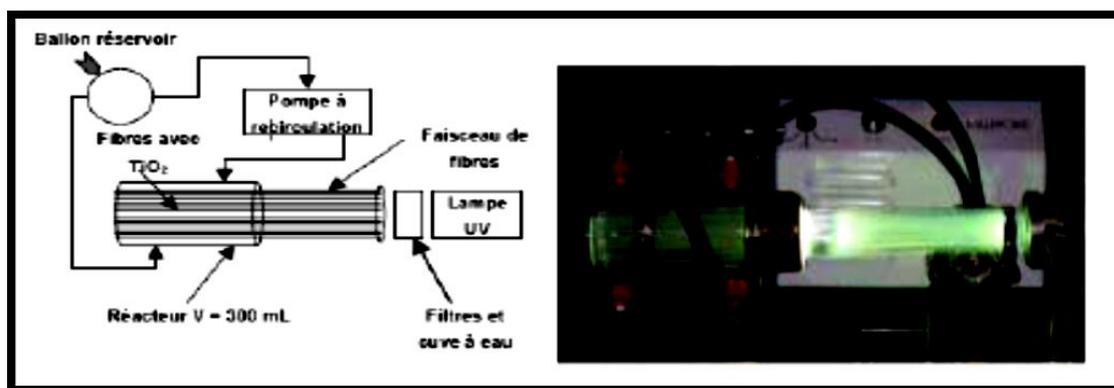


Figure (1.10) : Montage expérimental du photoréacteur à fibre optique [29].

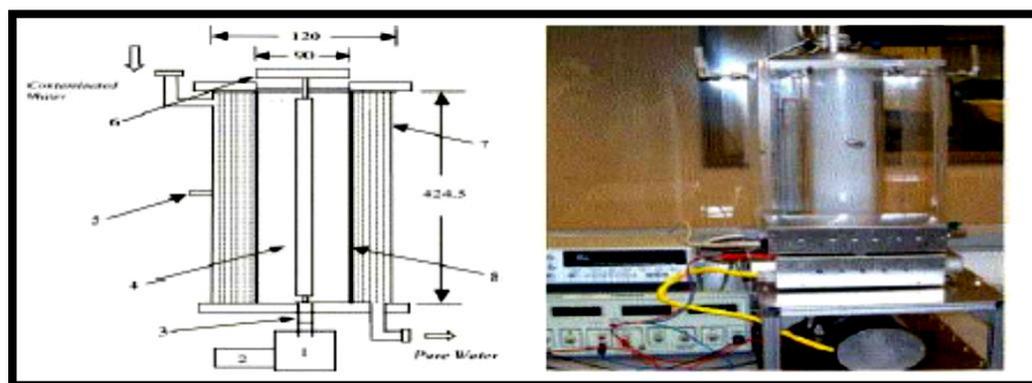


Figure (1.11) : Montage expérimental du réacteur photocatalytique dont l'écoulement est assuré par le vortex de Taylor [30]. :

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

4.1.1.2 Les photoréacteurs solaires (semi – industriels) :

Les réacteurs semi-industriels sont faits à partir de collecteurs solaires ; lesquels sont classés suivant le niveau de concentration de photons obtenu à l'intérieur. Le rapport de concentration peut être défini entre le rapport de l'aire d'ouverture du collecteur qui absorbe les rayons solaires et l'aire totale du réacteur. L'aire d'ouverture est l'aire interceptant les radiations et l'aire absorbante, l'aire recevant les radiations solaires concentrées, on peut regrouper les collecteurs en trois grandes catégories :

- **Les photoréacteurs non- concentrateurs ou à basse température (moins de 150°C).** Généralement, se sont des plaques plates orientées vers le soleil suivant la localisation géographique. (Voir la figure (1.12)).
- **Les photoréacteurs à moyenne concentration ou à moyenne température (de 150° à 400°C),** utilisé pour les applications photochimiques au traitement de l'eau.
- **Les photoréacteurs à forte concentration ou à haute température (plus de 400°C).** C'est le système le plus en vue actuellement, particulièrement pour ses applications photochimiques [12].

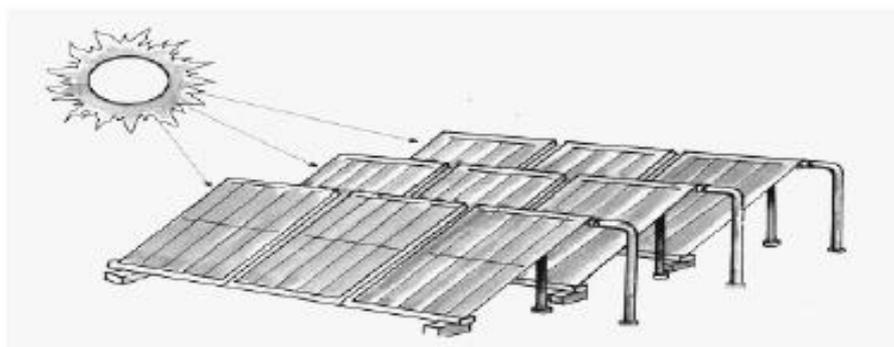


Figure (1.12) : Les capteurs solaires plans.

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

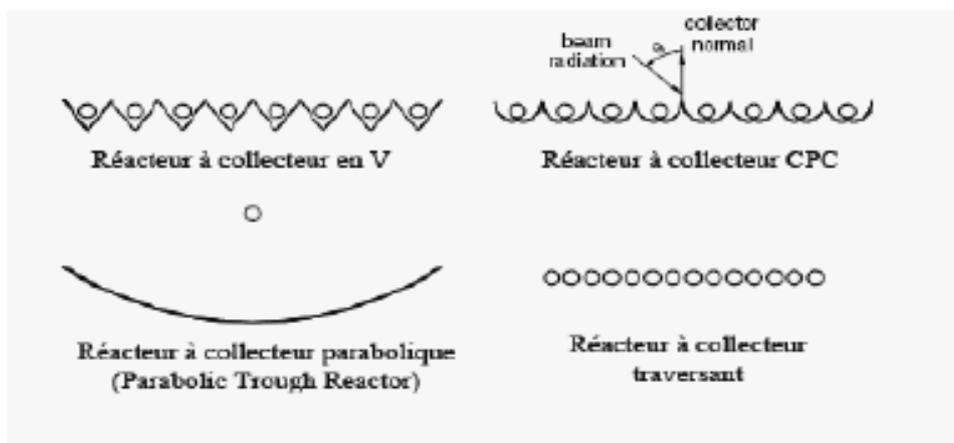


Figure (1.13) : Vue en coupe des collecteurs solaires de différents types de réacteurs

Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique

Cette classification ne convient pas à la conception de réacteurs photocatalytiques solaires, où la température est un facteur secondaire, le principal facteur étant la quantité de radiations accumulées. En effet, une température excessive peut être défavorable à l'adsorption des substances à traiter sur le catalyseur, le processus étant spontanément exothermique [28].

Par conséquent, les technologies utilisées jusqu'à maintenant pour le traitement des eaux usées se basent sur les deux premières catégories [31]. Différents modèles de réacteurs solaires ont été développés depuis une quinzaine d'années. On peut, à quelques variantes près, les regrouper en quatre grandes catégories :

- 1) Photoréacteur avec concentrateur en auge parabolique (CAP), ou (Parabolic Trough Reactor) (PTR), figure (1.14).
- 2) Photoréacteur à flux ruisselant à lit fixe et (PFRLF) ou (Thin Film Fixed Bed Reactor) (TFFBR), figure (1.15).
- 3) Photoréacteur à collecteur composé parabolique ou Compound Parabolic Collector Reactor (CPC Reactor), figure (1.16).
- 4) Photoréacteur à double enveloppe ou (Double skin sheet Reactor), figure (1.17).



Figure (1.14): Capteur solaire à concentration en auge parabolique doté d'un système de suivie du soleil à deux axes.



Figure (1.15) : Capteur solaire à non-concentration utilisant le catalyseur supporté.
a) de type cascade, b) de type plan.



Figure (1.16): Pilote solaire (Photoréacteur à collecteur compose parabolique) utilisant des suspensions sur la plateforme permettant de dépolluer 300 litres d'eau par jour



Figure (1.17) : Photoréacteur à double enveloppe.

5 Les sources lumineuses :

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

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

Les réacteurs photocatalytiques et les sources lumineuses

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

- la lumière solaire (naturelle),
- la lumière créée par des lampes (artificielles) [12].

5.1 La lumière solaire :

Le soleil est un énorme réacteur qui envoie en moyenne à la surface de la Terre $1,5 \cdot 10^{18}$ kWh par ans, ce qui représente approximativement 28000 fois la consommation mondiale annuelle [31]. Les radiations hors de l'atmosphère ont une intensité de 1367 Wm^2 et une longueur d'onde comprise entre 0,2 et $50 \mu\text{m}$, qui est réduit entre 0,3 et $3 \mu\text{m}$ lorsqu'ils atteignent la surface à cause de l'absorption par les différents composés atmosphériques (principalement l'ozone, l'oxygène, le dioxyde de carbone, les aérosols, les flux, les nuages,...). Les radiations qui atteignent la terre sans être absorbées ou dispersées sont appelées radiations directes. Les radiations qui atteignent la terre en étant dispersées sont appelées radiations diffuses, et la somme des deux représente la radiation globale [28].

5.2 La lumière artificielle :

La source de lumière est un facteur très important dans l'élaboration de réacteur photochimique. Différentes lampes permettent la génération de radiations pour différents domaines de longueurs d'onde. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requis dans le processus. Il existe plusieurs types de source de radiation [32].

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

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

Le choix d'un type de source lumineuse sera donc dicté par :

- la bonne coïncidence entre le spectre d'absorption du réactif et le spectre d'émission de la source ;
- le flux photonique émis par la source dans le domaine spectral utilisé ;
- la géométrie de la source qui est étroitement liée à la géométrie du réacteur [28].

6 Acides humiques :

6.1 Définition :

L'acide humique est une macromolécule organique complexe, constituante des substances humiques, provenant de la décomposition des débris végétaux. Les AH sont des macromolécules chargées négativement et de poids moléculaire très élevé, de couleur gris, noir et brun foncé, résultant d'un processus de condensation oxydative des composés phénoliques et liés à des acides aminés, des peptides et des polysaccharides. Les acides humiques sont riches en carbone et en groupements fonctionnels tels que les fonctions acides (COOH) et hydroxyles (OH). Les acides humiques sont des substances hydrophobes avec un poids moléculaire élevé et sont peu solubles dans l'eau.

Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique

Leur structure est constituée par un grand nombre de groupements fonctionnels. La formule chimique moyenne est $C_{10}H_{12}O_5N$.

Le rapport atomique O/C est environ de 0,5 [35].

Il existe deux groupes d'acides humiques à propriétés entièrement différentes:

a) Les acides humiques "jeunes": encore peu polymérisés, proches des acides fulviques qui sont peu résistants à la biodégradation microbienne. Ces acides jeunes peuvent provenir de deux sources: dans les milieux biologiquement actifs, ils résultent de la polymérisation rapide de composés hydrosolubles par oxydations enzymatique, dans les milieux acides et peu actifs, ils proviennent d'une fragmentation progressive de molécules de lignite.

b) Les acides humiques "évolués"; à grosses molécules et à noyau phénolique très important par rapport aux chaînes latérales (acides humiques gris). Ils sont résistants à la biodégradation microbienne et leurs liaisons avec les argiles sont très intimes [36].

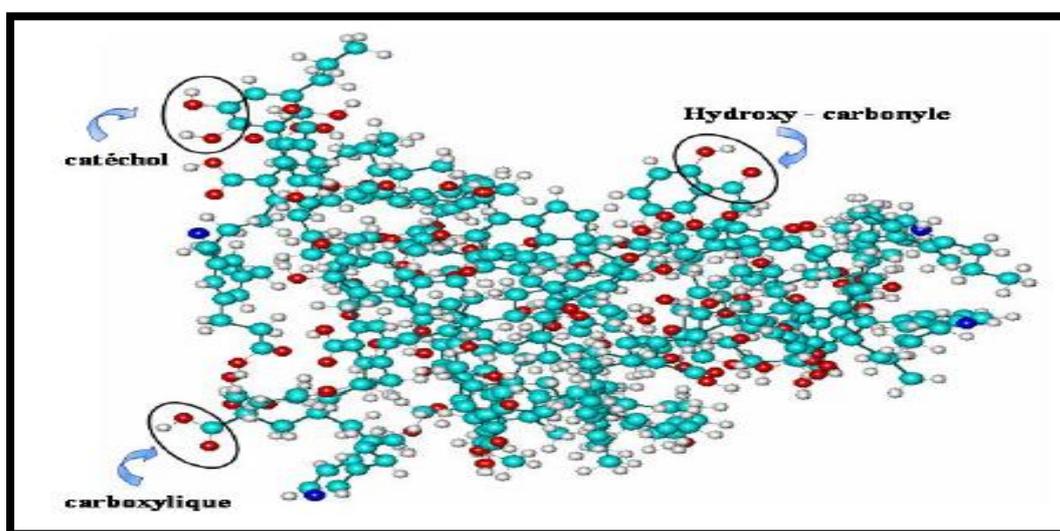


Figure 1.18 : Modèle hypothétique d'un acide humique [34]

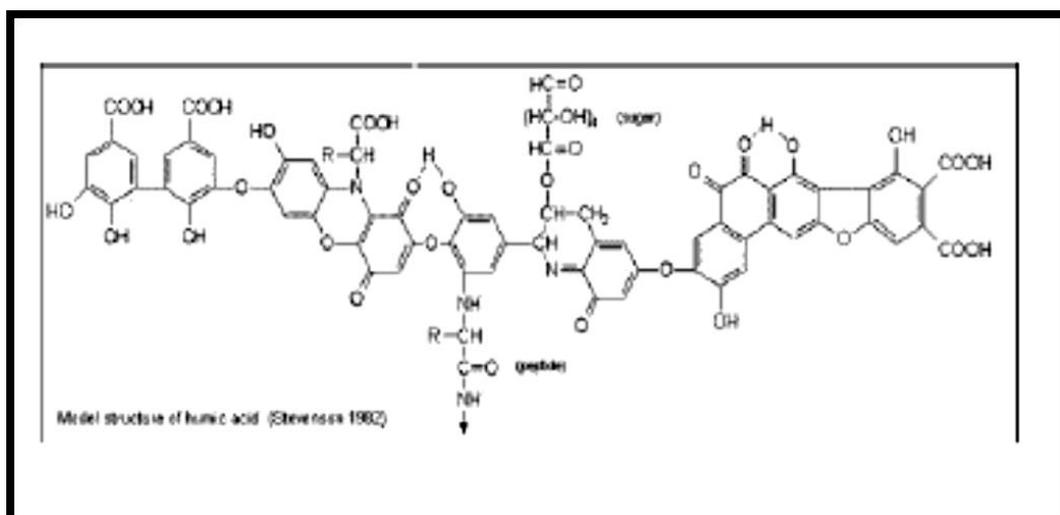


Figure 1.19 : Modèle de structure de l'acide humique proposé par Stevenson [35]

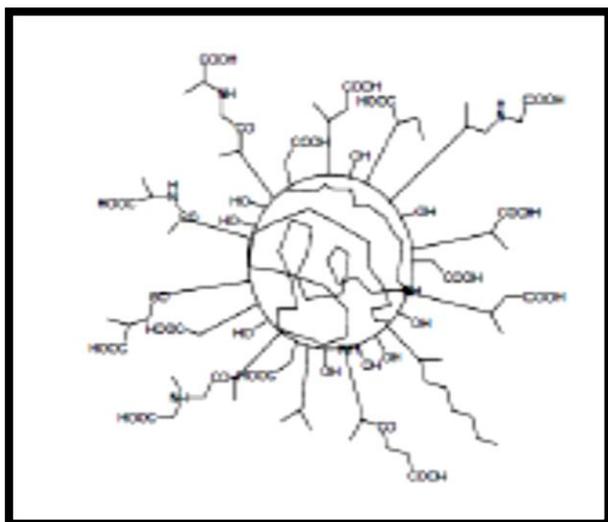


Figure 1.20 : Modèle de structure d'acide humique proposé par Andreux (1994).

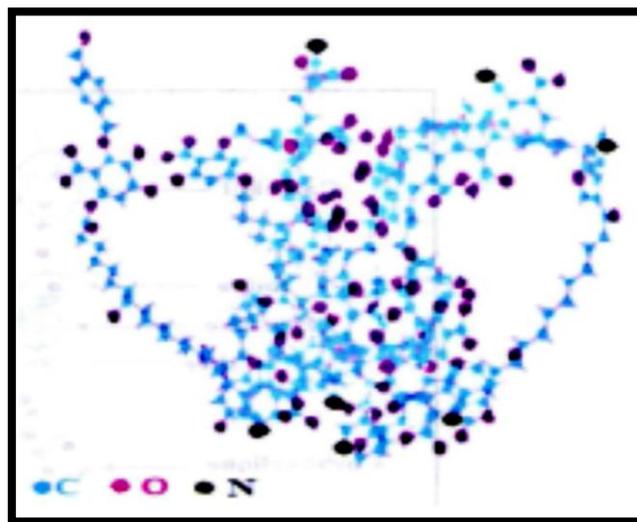


Figure 1.21 : Modèle de structure en 3D d'acide humique proposé par Schultun et Schnitzer.

6.2 Effets de la présence des acides humiques dans l'eau :

En ce qui concerne la présence des acides humiques (teneurs en substances humiques) dans les eaux destinées à la potabilisation, les conséquences connues sont les suivantes :

- Ils sont souvent à l'origine de colorations ou de mauvais goûts rebutants pour le consommateur ;
- Modification du transfert de micropolluants: les matières humiques peuvent absorber d'autres molécules organiques comme les pesticides et inhiber leur dégradation. Elles peuvent également former des complexes solubles ou insolubles avec certains éléments métalliques.
- En ce qui concerne le traitement, la présence des matières humiques implique un dispositif plus conséquent et donc plus coûteux en structures et en réactifs ;
- Dans les eaux distribuées, les matières humiques favorisent la formation des trihalométhanes (THM) de toxicité reconnue ;
- Enfin, les matières organiques servent de nutriment ou de support aux microorganismes présents dans les réseaux de distribution [35].

Afin de pouvoir éliminer les polluants inorgano-organiques présents l'eau, plusieurs méthodes de traitement sont mises en évidence à titre d'exemple : adsorption sur charbon actif, précipitations chimiques, méthodes électrochimiques, technique membranaires [29] et la photocatalyse.

6.3 Application de la photocatalyse sur les acides humiques :

Au cours de ces dernières années, la photodégradation des acides humiques avec l'usage de TiO_2 comme photocatalyseur a constitué le centre d'intérêt de plusieurs recherches. Les efforts ont été particulièrement orientés vers la détermination des facteurs qui décrivent la cinétique et les mécanismes de la dégradation des acides humiques [38].

Dans cette partie, nous allons essayer de réaliser de synthèse bibliographique de principaux travaux élaborés dans ce contexte durant ces dernières années particulièrement ceux qui traitent le thème de l'oxydation photocatalytique des acides humiques.

En 2000, Gen - SHUH Wang et coll. ont consacré leurs travaux à l'étude d'un réacteur en batch servant à évaluer un processus d'oxydation avancée UV/ H_2O_2 pour minimiser le taux de la NOM dans l'eau potable. Dans ce cadre, les sources lumineuses utilisées sont une lampe de mercure à haute pression et une lumière du soleil. Les résultats enregistrés ont montré que l'oxydation de la NOM et la décomposition de H_2O_2 ont suivi la cinétique de réaction de première ordre et zéro ordre respectivement. Pour assurer une oxydation des HA, la dose optimale du peroxyde d'hydrogène est de 0,01% [39].

En 2001, Miray Bekbolet et al ont appliqué le procédé photocatalyse pour effectuer une décoloration des acides humiques en employant deux types de poudre de TiO_2 comme catalyseur à savoir Degussa P-25 et Hombikat UV- 100. Les essais ont montré que le Degussa P-25 assure une meilleure décoloration par rapport à Hombikat UV- 100 [40].

Le travail de Fiona L. Palmer et all. (2001) c'est basé sur l'étude de l'effet des paramètres opératoires tels que : La concentration des solutions, la température, le débit d'oxygène, intensité de la lumière sur l'adsorption et la vitesse de dégradation initiale et la minéralisation des acides humiques de type Aldrich. Les résultats ont révélé aussi que la cinétique de dégradation de l'acide humique est complexe compte-tenu de l'hétérogénéité et le poids moléculaire élevé de ce composé. Dans ce cas les modèles souvent appliqués au photocatalyse employant un semi-conducteur ne sont pas adaptés, ceci est dû en fait que l'adsorption de l'acide humique sur la surface de dioxyde n'est pas tenu en considération [41].

En 2002, le but du travail élaboré par X.Z. Li et coll. était améliorer l'oxydation photocatalytique des acides humiques à l'aide d'une suspension de TiO_2 dans la quelle sont ajoutés des ions cationique tel que le calcium et le Magnésium. Parmi les résultats marquants de l'expérimentation, il a été trouvé qu'à pH neutre et une force ionique croissante l'oxydation photocatalytique des HA augmente [42].

Parue dans la même année, la publication de Jarck Wiszniowski (2002) expose les résultats de la dégradation photocatalytique des acides humiques. Parmi les résultats les plus concluants une élimination de 88% de TOC a été obtenue après 6 heures d'irradiation avec une concentration de TiO_2 de 1g /L [43].

Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique

Dans une première publication Radwan Al-Rasheed et coll. (2003) ont rapporté la première tentative visant à réaliser l'oxydation photocatalytique de l'acide humique (HA) dans les eaux artificielles. Pour atteindre cet objectif des dispersion de TiO_2 (Degussa P25) ont été employées comme catalyseur ayant des concentrations de 2 et 2,5 g /L. Ainsi la décomposition des HA la plus rapide est obtenue aux valeurs basses (pH = 4,5 dans la gamme examinée). Les essais ont montré une minéralisation complète de HA dans une eau à faible saline est atteinte après 1 heure de traitement, tandis que la minéralisation est partielle dans une solution à forte salinité [44].

Dans une seconde partie, l'étude de Radwan Al-Rasheed et coll. (2003) a menée des investigations sur l'efficacité de l'oxydation photocatalytique de l'acide humique dans des eaux fortement salines. Pour réaliser ce travail, plusieurs photocatalyseurs ont été employés à savoir : TiO_2 (Degussa P25), TiO_2 (Anatase), TiO_2 rutile et TiO_2 (Mesoporeux) et ZnO. Il a été constaté que la dégradation du HA en employant ZnO est plus favorable en milieu alcalin, alors que la dégradation des HA se produit dans un milieu acide en présence de TiO_2 [45].

En 2004, une étude comparative sur la dégradation photocatalytique des substances humiques de différentes origines (Telluriques et aquatiques) a été réalisé par Ceyda Senem Uyguner et all. Le photocatalyseur utilisé lors des essais expérimentaux est TiO_2 Degussa P-25. La comparaison des résultats a été effectuée sur la base des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et de Langumir-Hinshelwood [46].

En 2007, M. Kitis et al. ont mené une étude sur l'élimination de la matière organique naturelle par un processus d'oxydation avancée sous l'action combinée de peroxyde d'hydrogène et de particules enduites de fer. Les résultats ont mis en évidence que l'élimination de la matière organique est accéléré d'une manière significative en présence des particules enduites de fer et de peroxyde [47].

L'influence des espèces de fer et de particules de minerais employés dans le processus d'oxydation avancée (AOP) dans le but d'éliminer les HA a été élucidée grâce au travail de Sejin Park et coll. (2007). Ainsi, il a été observé que l'ajout des ions de fer modifié conduit à l'augmentation du taux de décomposition du peroxyde d'hydrogène. Au moment que l'addition de la bentonite dans le processus d'oxydation catalysé au fer a empêché la dégradation de H_2O_2 . Par ailleurs, la réaction entre le H_2O_2 et le fer a été annulée suite à l'adsorption des sels de fer sur la bentonite [48].

Toujours en 2007, Dian feng fun et coll. ont publié un article qui s'intéresse à l'application de la méthodologie de surface réponse dans l'oxydation photocatalytique de l'acide fulvique à l'aide d'une électrode Ti / TiO_2 . Grâce à l'utilisation du logiciel Matlab et SAS, les interactions et les effets mutuels entre les paramètres ainsi que les conditions optimales ont été déterminés. L'analyse de la régression a fait ressortir un coefficient de corrélation R^2 égale à 0,9754, il a été donc conclue qu'il existe une bonne modélisation des essais expérimentaux [49].

Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique

De leur côté Ankesh Bansal et ses collaborateurs (2008) ont réalisé la dégradation et la minéralisation de l'acide humique uniquement en présence de TiO_2 chargé d'argent (0,5 – 5%). D'après l'un des résultats trouvés, le chargement de TiO_2 avec un taux de 1% est suffisant pour améliorer la vitesse de dégradation et de minéralisation et de fur et à mesure le pourcentage le chargement de TiO_2 en argent s'élève la disponibilité des sites actifs de la surface du photocatalyseur diminue [50].

En 2011, Gang Xue et al. ont mis au point en utilisant un procédé de trempage sol-gel un photocatalyseur à base de nanoparticules de TiO_2 déposées sur les grains de charbons actifs. D'après les résultats de cette étude, les auteurs ont montré que les grains de charbons actifs représentent un substrat idéal pour l'immobilisation de TiO_2 . Ainsi un rendement d'élimination de l'acide humique de 99,5% est obtenu pour une concentration de 15 mg/l et ceci pour une durée d'irradiation de 3 heures [51].

Liste de symboles et abréviations

Å : angström

AH: acides humiques

Al : aluminium

BC: bande de conduction

BV: bande de valance

CO₂: dioxyde de carbone

COOH: groupement carboxyle

COT : carbone organique total.

DRX : diffraction des rayons X

Eg : énergie gap

Fe : fer

I.R : infra rouge

K : potassium

KBr : bromates de potassium

Mont-Ca : montmorillonite calcique

Mont-Na : montmorillonite sodique

NaCl : chlorure de sodium

NH₃: ammoniacque

O₂: oxygène

O₃: ozone

OH^o: radical hydroxyle

PCHF : poly-cations hydroxy-ferriques

pH: potentiel d'hydrogène

Q : débit de circulation du fluide

R^2 : coefficient de corrélation

Re_p : nombre de Reynolds utilisé dans les problèmes d'écoulements des fluides dans des suspensions

S : section de la conduite

SiO : oxyde de silicium

THM : trihalométhane

TiO₂: dioxyde de titane

TOA: techniques d'oxydation avancée

U_f : vitesse de circulation du fluide

U_f : vitesse d'entraînement des particules

UV: ultra violet

UV-vis : ultra violet visible

μ : viscosité dynamique

ρ_1 : masse volumique du fluide

ρ_2 : masse volumique de la montmorillonite

Conclusion et perspectives :

La photocatalyse hétérogène UV/argile pontée semble donner des résultats intéressants en traitement d'eau. Elle est toutefois fortement influencée par un certain nombre de facteurs. Ainsi, dans le cas précis de cette étude, une évaluation de l'activité photocatalytique sur les acides humiques synthétiques, précurseurs des organo-chlorés dans les eaux naturelles. Un réacteur hélicoïdal entièrement conçu au laboratoire muni d'une lampe UV de 24 watts a permis d'effectuer des essais au laboratoire en tenant compte de l'effet de certains paramètres opératoires.

Dans une première étape des essais de photolyse à différentes durées d'irradiation variant de 120 à 270 minutes pour un pH= 10,3 correspondant à la solubilité maximale des acides humiques ont été effectués. En effet, pour un temps d'irradiation donné la diminution de la concentration des acides humiques à 10 mg/l est peu influencée et n'excède pas 15% d'abattement.

Par ailleurs, un pH ($\text{pH} \approx 2$) favorise substantiellement la photolyse des acides humiques pour un temps d'irradiation supérieur à 150 minutes.

Dans une deuxième étape, des essais de photocatalyse couplée à l'adsorption ont été effectués en faisant varier certains paramètres opératoires à savoir : la concentration massique du catalyseur, le débit de circulation de la solution dans le réacteur (temps de séjour) et le pH.

Il est à noter que :

- Comparativement à un photoréacteur en système batch, le réacteur hélicoïdal offre une bonne compacité en écoulement permanent. En fonction de la taille du catalyseur il est possible de maintenir ce catalyseur en fluidisation après une bonne étude hydrodynamique du système.
- En effet, pour une vitesse de circulation d'environ 1,18 cm/s en écoulement laminaire pour un Reynolds de la particule égal à $11,8 < 500$, la vitesse d'entraînement des particules par la loi d'Allen est d'environ 4.1 cm/s bien supérieure à la vitesse d'écoulement. Ceci permet de maintenir les particules du catalyseur au sein du réacteur hélicoïdal.
- Pour les études de la photodégradation avec une variation de concentration massique du catalyseur de 0.05 à 1 g/l ont permis à l'aboutissement d'un optimum de 56% en utilisant une concentration du catalyseur de 1 g/l.

- En revanche, la variation du débit de circulation dans le photoréacteur de 40 à 5 ml/min qui correspondent à des temps de séjour de 10 à 82 minutes a conduit à un taux d'abattement satisfaisant de l'ordre de 84% pour un débit 5ml/min.
- Ainsi, la variation du pH de 2 à 10,3 nous a confirmé que le milieu acide à pH= 2 est le milieu le plus favorable pour le photodégradation des acides humiques.

Dès lors, l'application ne sera possible que pour des effluents d'un volume limité. Par contre, de par sa capacité à traiter des effluents peu concentrés, la photocatalyse peut devenir une technique qui, combinée à l'adsorption sur l'argile pontée au fer, est bien adaptée pour des traitements pointus de finition. Par rapport à l'adsorption sur l'argile pontée, avec lequel il y a un simple transfert de pollution, le procédé UV/argile pontée au fer présente le grand avantage de permettre la minéralisation totale du ou des polluants d'être complète.

D'une manière abrupte et à la lumière de ces résultats préliminaires certaines perspectives peuvent être suggérées à savoir :

D'autres puissances énergétiques de façon à minimiser la taille du réacteur sont à prévoir. Il est également important de réduire au maximum l'espace entre la source d'activation et le catalyseur.

De plus, en vue d'éventuelles applications encore moins énergivores, il serait bon de chercher à diminuer l'énergie nécessaire au déroulement du processus photocatalytique pour pouvoir utiliser le rayonnement solaire au lieu de lampes UV. Cette possibilité de mettre à profit le rayonnement solaire comme source d'UV pourrait constituer un atout intéressant pour la purification de petits volumes d'eaux résiduaires industrielles ou agricoles avant leur rejet dans la nature, éventuellement dans des régions défavorisées ou dans le cadre d'une épuration individuelle en habitat dispersé.

Liste des figures :

Figure 1.1 : schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule du catalyseur	3
Figure 1.2 : Etape du processus de catalyse hétérogène : (a) vue globale, (b) vue zoomée.	6
Figure 1.3: Schéma descriptif de différents types de réacteurs photocatalytiques.....	7
Figure 1.4: photoréacteur à immersion: a) (catalyseur sous forme en suspension),b) (catalyseur supporté).....	8
Figure 1.5 : Photoréacteurs annulaires.....	9
Figure 1.6 : Photoréacteur elliptique.....	10
Figure 1.7: Photoréacteur à film tombant de catalyseur à irradiation extérieure.....	11
Figure 1.8 : Photoréacteur annulaire à lit fluidisé à irradiation extérieure.....	11
Figure 1.9: Photoréacteur multilampe : Coupe transversale du réacteur photocatalytique..	11
Figure 1.10 : Montage expérimental du photoréacteur à fibre optique.....	12
Figure 1.11 : Montage expérimental du réacteur photocatalytique dont l'écoulement est assuré par le vortex de Taylor.....	12
Figure 1.12 : Les capteurs solaires plans.....	13
Figure 1.13 : Vue en coupe des collecteurs solaires de différents types de réacteurs.....	13
Figure 1.14: Capteur solaire à concentration en auge parabolique doté d'un système de suivie du soleil à deux axes.....	14
Figure 1.15 : Capteur solaire à non-concentration utilisant le catalyseur supporté. a) de type cascade, b) de type plan.....	14
Figure 1.16: Pilote solaire (Photoréacteur à collecteur compose parabolique) utilisant des suspensions sur la plateforme permettant de dépolluer 300 litres d'eau par jour.....	15
Figure 1.17 : Photoréacteur à double enveloppe.....	15
Figure 1.18 : modèle hypothétique d'un acide humique.....	17
Figure 1.19 : modèle de structure de l'acide humique proposé par stevenson.....	17
Figure 1.20 : modèle de structure de l'acide humique proposé par Andreur (1994).....	18
Figure 1.21 : modèle de structure en 3D l'acide humique proposé par schulten et schnitzer.....	18

Figure 2.1 : schéma descriptif du photoréacteur.....	22
Figure 2.2 : Courbe d'étalonnage.....	23
Figure 2-3 : description schématique de la purification de la bentonite.....	24
Figure 2-4 : description schématique du protocole d'intercalation.....	24
Figure 3-1: Diffractogramme de la bentonite brute.....	28
Figure 3-2: Diffractogramme du produit Mont-Na.....	28
Figure 3-3: Diffractogramme du catalyseur.....	29
Figure 3-4: Spectre infrarouge du produit Mont-Na.....	30
Figure 3.5 : Spectre infrarouge du catalyseur	30
Figure 3.6 : Effet de la durée d'irradiation sur la photolyse des acides humiques.....	32
Figure 3.7 : Influence du pH sur l'efficacité sur la photolyse des acides humiques pour une durée d'irradiation de 270 min.....	32
Figure 3.8 : Effet de la concentration massique du catalyseur sur l'adsorption des acides humiques à pH=2.....	34
Figure 3.9 : Effet de la concentration massique du catalyseur sur la photodégradation des acides humiques à pH=2.....	34
Figure 3.10 : Influence de la concentration massique du catalyseur sur l'efficacité de la photodégradation des acides humiques.....	35
Figure 3.11 : Effet du temps de séjours sur l'adsorption des acides humiques.....	36
Figure 3.12 : Effet du temps de séjours sur la photodégradation des acides humiques.....	37
Figure 3.13 : Influence du temps de séjours sur l'efficacité de la photodégradation des acides humiques.....	37
Figure 3.14 : schéma représentant le volume du réacteur occupé par le catalyseur.....	38
Figure 3.15 : Effet du pH sur l'adsorption des acides humiques.....	40
Figure 3.16 : Figure 3.15 : Effet du pH sur l'adsorption des acides humiques	41
Figure 3.17 : Influence du pH sur l'efficacité de la photodégradation des acides humiques.....	42

1. Matériel et réactifs :

Les réactifs utilisés dans les expériences sont : l'hydroxyde de sodium (NaOH) (98% Prolabo), le nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) utilisé comme source de Fe(III) (99% Acros), les acides humiques de marque (Acros).

2. Installation expérimentale :

Le réacteur est un tube en verre de diamètre interne 0.6 cm enroulé en hélices circulaires de diamètre interne de courbure de 10 cm et est de volume de 410 cm^3 .

L'appareil est alimenté en réactif par une pompe péristaltique MLW type DP2-2. la pompe est réglée à la vitesse 3. Les débits utilisés sont 5, 10, 20, 40 (ml/min). L'irradiation est assurée par une lampe UV à mercure de marque Philips type PL-L de capacité 24W en gardant l'espace entre la lampe et les extrémités des hélices de 3 cm. Le catalyseur est injecté en ligne.

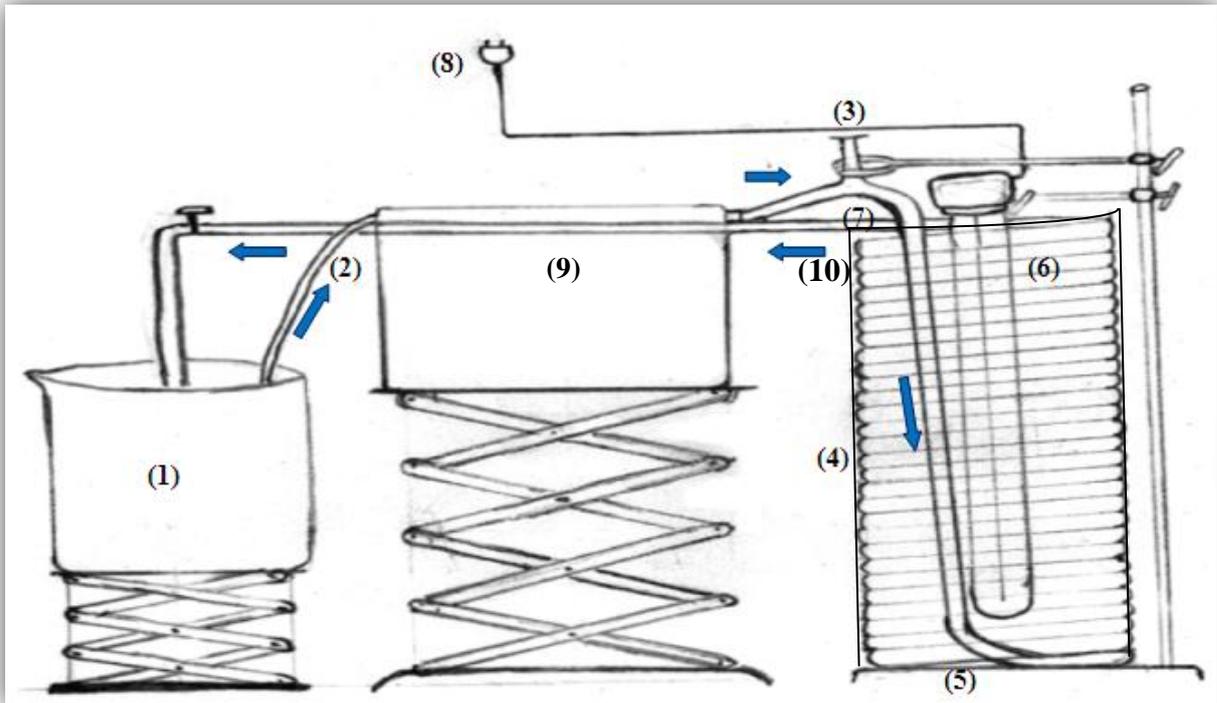


FIGURE 2.1 : schéma descriptif du photoréacteur : (1) bac d'alimentation ; (2) alimentation en solution d'acide humique ; (3) Injection du catalyseur ; (4) serpentin ; (5) entrée du réacteur ; (6) lampe UV ; (7) sortie du réacteur ; (8) alimentation en électricité ; (9) pompe péristaltique ; (10) enveloppe réfléchissant la lumière UV.

3. Procédure opératoire :

L'acide humique est obtenu à partir d'un réactif commercial de marque Acros. Une solution d'un volume de 1 l préparée par la dissolution de 1 g d'acide humique dans 62,5 ml de NaOH de normalité 2N.

Pour chaque expérience, une solution aqueuse de l'acide humique 10 mg/l a été préparée.

Les niveaux initiaux de pH ont été fixés à des valeurs exigées par l'expérience, par l'addition des quantités appropriées de solutions d'acide chlorhydrique ou de soude. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque EUTECH type pH 512.

La méthode générale suivie durant nos expériences est la suivante : une fois la solution de l'acide humique est préparée, on ajuste le pH, et on verse la solution dans le bac de l'installation, on règle la pompe à la vitesse et à la dimension du tuyau exigées par l'expérience en suite on allume la pompe et on attend jusqu'au remplissage du réacteur puis on ajoute la suspension catalyseur-acides humiques en ligne.

4. Méthodes analytiques :

Dans des intervalles des temps donnés, on prélève un échantillon de 10 cm³ on le centrifuge 2 fois à l'aide d'une centrifugeuse type « SIGMA 2-5 » à une vitesse de 3000 tr/min pendant 30mn afin de séparer le catalyseur de la solution. La solution filtrée est immédiatement analysée par spectrophotométrie UV-vis à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis SHIMADZU type UV-1700 Pharmaspec à double faisceau.

La courbe d'étalonnage obtenue de la variation de la concentration en fonction de l'absorbance à 254nm montre une excellente linéarité ($R=0.9989$) avec intersection du point (0,0).

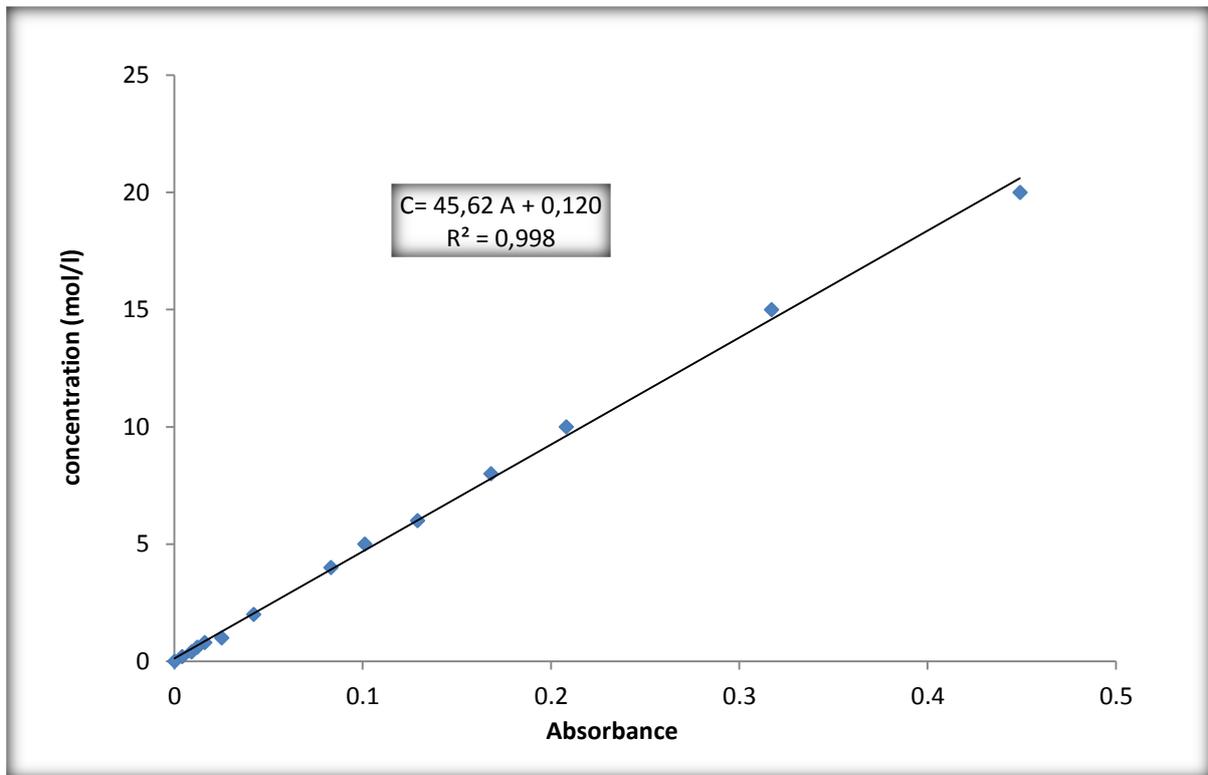


Figure 2.2 : Courbe d'étalonnage

5. **Purification de l'argile:** La purification de l'argile est réalisée selon le diagramme suivant :

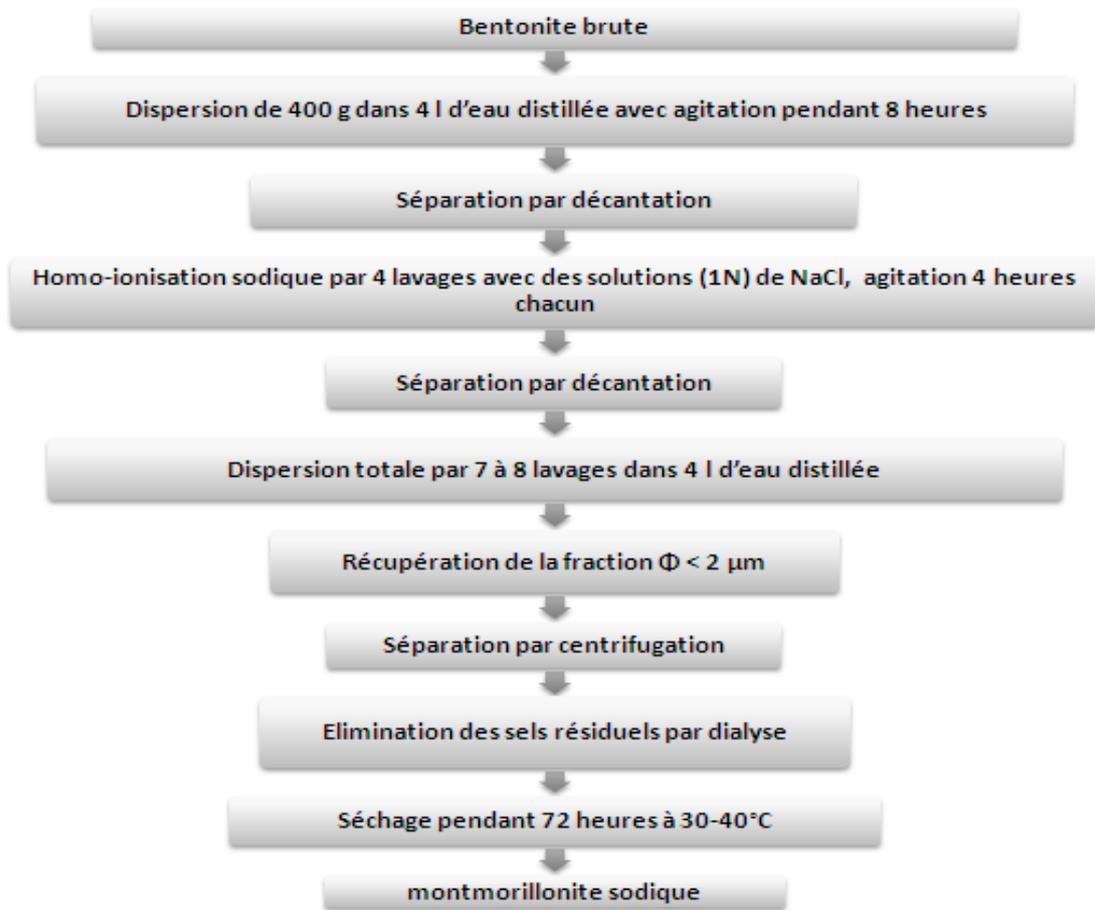


Figure 2. 3 : description schématique de la purification de la bentonite.

6. **Protocole d'intercalation :** Le pontage de la bentonite est réalisé comme suit :

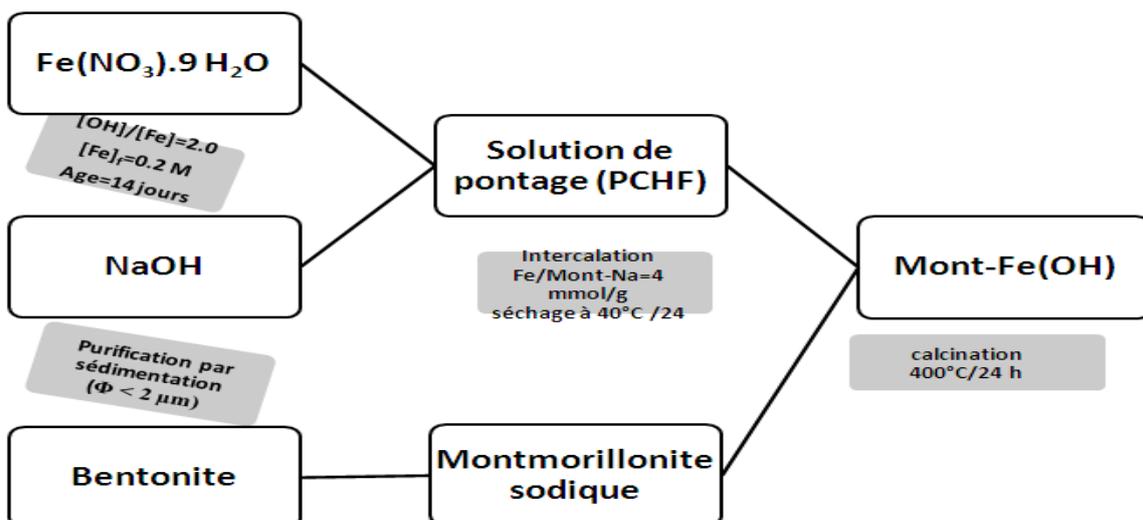


Figure 2-4 : description schématique du protocole d'intercalation.

7. Techniques de caractérisation :

7.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse propre aux produits cristallins. Pour ce genre de composés, elle fournit des renseignements importants sur l'identité minéralogique (quartz, calcite...) ainsi que la forme cristalline (dimensions de la maille, position des atomes...). Elle permet même la détermination quantitative des différentes phases minéralogiques.

Les échantillons analysés par cette technique sont des produits suivants : la bentonite brute, la Mont-Na, et les argiles pontées par le fer. Pour les deux premiers, la comparaison des diffractogrammes permet d'évaluer la validité de la procédure de purification et d'homoionisation. Par contre, la détermination de la distance basale d_{001} des argiles modifiées permet de dire si oui ou non, il ya eu insertion des espèces désirés dans l'espace inter-lamellaire de la montmorillonite.

Cette distance est déterminée par la loi de BRAGG : $\lambda = 2d\sin\theta$

d : la distance basale,

λ : la longueur d'onde du rayonnement (Å),

θ : l'angle de diffraction exprimé en degrés.

7.1.1 Appareillage :

L'appareil utilisé est un diffractomètre de marque « PHILIPS » de type X'Pert Pro-MPD, utilisant une anticathode en cuivre (radiation $\lambda_{Cu K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$) complètement piloté par ordinateur utilisant des logiciels d'analyse et d'identification.

7.1.2 Préparation des échantillons :

En suspension très diluée, la montmorillonite a tendance à sédimenter suivant une direction perpendiculaire aux plans basaux des feuillets, mettant ces derniers en positions parallèles. Cette caractéristique est mise à profit par la préparation des échantillons pour l'analyse DRX ; c'est la méthode des agrégats orientés. Elle permet d'avoir une plus grande intensité des pics relatifs à la distance basale d_{001} . La méthode consiste à étaler quelques gouttes d'une suspension à 1% du produit sur des lames en verre. Après séchage à température ambiante et à l'abri des perturbations, on obtient une pellicule d'épaisseur uniforme collée à la lame.

7.2 Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse très fine qui permet de recueillir des informations très importantes sur les énergies de liaisons des atomes ou encore la position et les énergies de liaisons des protons liés au squelette.

L'infrarouge analytique s'intéresse à l'étude des spectres d'absorption dans le domaine $10.000 \text{ cm}^{-1} < \bar{\nu} < 10 \text{ cm}^{-1}$. La partie la plus accessible et la plus riche en information est celle du moyen infrarouge $4.000 \text{ cm}^{-1} < \bar{\nu} < 400 \text{ cm}^{-1}$. Elle correspond au domaine des états d'énergies vibrationnelle et rationnelle, qui constituent de véritables empreintes des liaisons.

7.2.1 Appareillage :

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformée de FOURIER de marque Shimadzu type 8900. L'appareil est piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats.

La plage balayée : $4.000 \text{ cm}^{-1} < \bar{\nu} < 400 \text{ cm}^{-1}$.

7.2.2 Préparation des échantillons :

Les produits analysés sont la Mont-Na, le catalyseur calciné au four. La préparation des échantillons consiste à mélanger 1 mg du produit solide, sec et finement broyé, 250 mg de KBr pur séché à 105°C . Le mélange est broyé puis compressé sous vide à température ambiante à l'aide d'une pastilleuse prévue pour cet effet. On obtient ainsi des pastilles solides et transparentes prêtes pour l'analyse.

INTRODUCTION

De nombreux procédés de traitement de l'eau chimiques ou encore physiques sont en application. Cependant, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients. La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires pour le traitement des eaux a conduit depuis quelques années à l'émergence de nouvelles technologies. Parmi ces technologies, les techniques dites d'oxydation avancées (TOA) sont en plein essor. Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O .

Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui vont permettre l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques. Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles OH° qui possède un pouvoir oxydant ($E^\circ = 2,73 \text{ V}$) supérieure à celui des oxydants traditionnels tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . La souplesse d'utilisation des TOA est liée à la possibilité de produire OH° par différentes techniques. Parmi ces techniques, Les procédés de destruction des polluants organiques en solution aqueuse par photocatalyse ont reçu ces dernières années beaucoup d'attention dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination de micropolluants organiques. C'est également un procédé propre à énergie renouvelable et s'inscrit dans une perspective de développement durable.

Le procédé a été évidemment choisi en fonction du savoir-faire mais aussi de par leur facilité de mise en œuvre. Le choix du composé modèle a porté sur l'acide humique.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés aux potentialités d'applications de cette technologie au traitement d'eaux renfermant l'acide humique. A cette fin, un photo-réacteur hélicoïdal à l'échelle du laboratoire a été mis en œuvre. Des essais ont été menés afin d'évaluer tant ses performances que les effets de certains facteurs sur celles-ci. Parmi ceux-ci, la littérature pointe spécialement le pH, le type de catalyseur.

L'originalité de ce travail réside dans la combinaison des deux types de technologie pour l'élimination de l'acide humique : photocatalyse et adsorption sur bentonite pontée. Cette combinaison permettra d'obtenir un effet de synergie. Le procédé que nous étudierons constitue un outil privilégié pour la protection de l'environnement. Cette étude vise entre autre à valoriser ce matériau local et abondant dans notre pays.

Ce manuscrit est subdivisé en trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous présentons une mise au point bibliographique. Après un rappel sur les TOA, nous présentons et les connaissances acquises à ce jour sur la photocatalyse. Pour clore ce chapitre nous avons réalisé de synthèse bibliographique de principaux travaux élaborés dans ce contexte durant ces dernières années.

Un deuxième chapitre comprend une description des méthodes et matériels spécifiques au procédé étudié ce chapitre concerne la synthèse de nouveau photocatalyseur à base d'argile naturelle.

Dans le dernier chapitre, nous présentons une étude détaillée de la dégradation de l'acide humique par photocatalyse et une présentation des résultats obtenus ainsi que leur discussion. Le rôle de la lumière dans le procédé photocatalytique a été mis en évidence. Des données cinétiques sont relevées afin d'évaluer l'importance de différents paramètres opératoires. Une conclusion générale clôture ce mémoire.

Références :

- [1] N. BARKA, '*L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté*', Thèse de doctorat, université IBN ZOHR, 2008, p 27-32.
- [2] S. CHIRON, A. FERNANDEZ-ALBA, A. RODRIGUEZ, E. GARCIA-CALVO, *Wat. Res.* 34 (2000) 366-377.
- [3] N.H. INCE, G. TEZCANLI, *Dyes and pigments* 49 (2001) 145-153.
- [4] J.P. DUGUET, C. ANSELME, J. MALLEVIALLE, *Water Nagoya, ASPAC IWSA*, (1989).
- [5] H.J.H. Fenton, *J. Chem. Soc.* 65 (1894) 899-910.
- [6] J.T. SPADARO, L. ISABELLE, V. RENGANATHAN, *Envir. Sci. Techn.* 26 (1994) 1389-1383.
- [7] J.B. DE HEREDIA, J. TORREGROSA, J.R. DOMINGUEZ, J.A. PERES, *Chemosphere* 45 (2001) 85-90.
- [8] F. HABER, J. WEISS, *Proc. Roy. Soc. A.* 134 (1934) 332-351.
- [9] Y. ZUO, Y. HOIGNE, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1014-1021.
- [10] PARMON, V.; EMELINE, A. V.; Serpone, N. *International Journal of Photoenergy* 2002,4.
- [11] MILLS, A.; HUNTE, S. L. *Journal of Photochemistry and Photobiology* 1997, 108, 1.
- [12] Y. MOKHBI, '*Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution*', Thèse de Magister, université Kasdi Merbah Ouargla, (2011).
- [13] PISCOPO, A, Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau. Thèse, Metz, 2002.
- [14] HERRMANN, J.M., *Catalysis. Today*, 1999. 53 : p 115-129
- [15] J. C. Simon ; B. Dauby ; Ir S. Nonet, *Revue Scientifique des ISILF n°22*, (2008).
- [16] LAURENT J., traitement des eaux par photocatalyse et photolyse VUV : dégradation oxydative de polluants organiques, *Thèse de doctorat, lausanne, EPFL*, 1992.

- [17] CHERGUI S., BOUAFIA ET ALLOUNE R., Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications, *Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen* pp.163 – 170, 2007.
- [18] MATTHEWS R., PELIZZETTI E., SCHIAVELLO M., EDS. Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, *Kluwer: Dordrech*, 1991.
- [19] FURMAN M, 'Conception et fabrication par stéréolithographie d'un catalyseur monolithique en vue de l'intensification du procédé photocatalytique pour la dépollution de l'air', Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine E.N.S.I.C.-NANCY.2006
- [20] PICHAT P., DISDIER J., HOANG-VAN C., MAS D., GOUTAILLER G., GAYSSE C., *Catalysis. Today, Vol. 63, pp 363*, 2000.
- [21] ROBERT D., DONGUI B., WEBER J.V., Heterogeneous photocatalytic degradation of 3-nitroacetophenone in TiO₂ aqueous suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry, Vol. 156, pp 195- 200*, 2003.
- [22] GUILLARD C., DISDIER J., MONNET C., DUSSAUD J., MALATO S., BLANCO J., MALDONADO M. I., HERRMANN J.-M., *Appl. Catal. B : Environ.*, 46, 319, 2003.
- [23] HERMANN J.M., GUILLARD C., DISDIER J., Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and applications to removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today, Volume 53, pp 115-129*, 2000.
- [24] QAMAR M., SAQUIB M., MUNEEER M., *Desalination* 171 pp185-193, 2006.
- [25] HERRMANN M., MONNET C., DUSSAUD S., MALATO J., ET BLANCO M., *Catalysis Today* 53 115-129, 2007
- [26] SUN D., NAKAJIMA A., WATANABE I., WATANABE T., HASHIMOTO K., *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 136, 111-116, 2009.
- [27] Wang N., Li X., Mele G., Wang Y., Quan X., Chen G., Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂ nanotube fabricated by anodic oxidation method, *Chemical Engineering Journal, Vol. 146, pp 30-35*, 2009.
- [28] HUCHON R., Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports «médiés»: application à la conception d'un photoréacteur pilote, Thèse de Doctorat, Université de Lyon I, p 235, 2006.
- [29] DANION A., DISDIER J., GUILLARDET C., JAFFREZIC-R. N., Characterization and study of a single-TiO₂-coated optical fiber reactor / *Applied Catalysis B: Environmental, volume 52, pp 213–223*, 2004.
- [30] DUTTA P., ET RAY K., Experimental investigation of Taylor vortex photocatalytic reactor for water purification. *Chemical Engineering Science, Vol. 59, pp 5249-5259*, 2004.

- [31] ATHEBA G.P., 'traitement des eaux par action combine de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé', Thèse de doctorat de université Paul Verlaine Metz, 2009.
- [32] LINSEBIGLER A., LUG L., YATESJ T., Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, Vol.95, pp 735-758, 1995.
- [33] TERBOUCHE ACHOUR ; 'Complexes bio-inorganiques de Ni(II), Zn(II) et Cd(II) et leur application dans la protection de l'environnement', thèse de doctorat ; USTHB ; (2010) ; PP : 12-96.
- [34] ALEXANDRA CAUDRON ; 'Etude par spectroscopies moléculaires de la complexation de l'aluminium (III) par l'acide caféique- Compétition avec les substances humiques' ; thèse de doctorat ; Université des sciences et technologies de LILLE ; (2004).
- [35] BORIS EYHERAGUIBEL ; 'Caractérisation des substances humiques biomimétiques – effets sur les végétaux' ; thèse de doctorat ; Institut National Polytechnique de Toulouse ; (2004).
- [36] REHI RAFIK, HAMADACHE ABDELKADER ; 'Réduction de l'acide humique synthétique par adsorption sur charbon actif et sa régénération par voie thermique et nucléaire' ; PFE ; université de Blida ; (2006).
- [37] Ph. DUCHAUFOR ; « Humification et écologie » ; Cah. O.R.S.T.O.M., sér. Pédol ; Vol. 8 No 4 ; (1970).
- [38] C.S.UYGUNER, M.BEKBOLET, Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-vis and fluorescence spectroscopy, *Catalysis Today* 101 (2005) 267–274
- [39] S.WANG M, S.HSIEH1 and C.S.HONG, Research note destruction of humic acid in water by uv light catalyzed oxidation with hydrogen peroxide, Elsevier Science Ltd Vol. 34, No. 15, (2000), pp. 3882-3887
- [40] M.BEKBOLET, A.S. SUPHANDAG, C.S.UYGUNER, An investigation of the photocatalytic efficiencies of TiO₂ powders on the decolourisation of humic acids *Journal of Photochemistry and Photobiology*, Chemistry 148 (2002), pp 121–128
- [41] F.L. PALMER A, B. R. EGGINS B, H. M. COLEMANC, The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of humic acid, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, Chemistry 148 (2002), pp 137–143
- [42] X.Z. LI A,* , C.M. FAN B, Y.P. SUN B, Enhancement of photocatalytic oxidation of humic acid in TiO₂ suspensions by increasing cation strength, *Chemosphere* 48 (2002) pp 453–460
- [43] J.WISZNIOWSKI, D.ROBERT , J.S.GORSKA , K.MIKSCH, J.WEBER, Short communication Photocatalytic decomposition of humic acids on TiO₂ Part I: Discussion of

adsorption and mechanism, *Journal of Photochemistry and Photobiology, Chemistry* 152 (2002) pp267–273

[44] R. AL-RASHEED, D.J.CARDIN, Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 1, Artificial seawater: influence of TiO₂, temperature, pH, and air-flow, *Chemosphere* 51 (2003) pp 925–933

[45] R.AL-RASHEED, D.J. CARDIN, Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters Part 2. Effects of various photocatalytic materials, *Applied Catalysis, General* 246 (2003) pp 39–48

[46] C.S.UYGUNER, M.BEBOLET, A comparative study on the photocatalytic degradation of humic substances of various origins, *Desalination*, 176 (2005) pp 167-176

[47] M. KITIS, S.S. KAPLAN, Advanced oxidation of natural organic matter using hydrogen peroxide and iron-coated pumice particles, *Chemosphere* 68 (2007) pp 1846–1853

[48] S.PARK, T.YOONA, The effects of iron species and mineral particles on advanced oxidation processes for the removal of humic acids, *Desalination* 208 (2007) pp 181–191

[49] J.FUA, Y.ZHAOB, Q.WUC, Optimising photoelectrocatalytic oxidation of fulvic acid using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007) 499–505

[50] A.BANSAL , S. MADHAVI , T.T.YANG TAN C, T.M.LIM, Effect of silver on the photocatalytic degradation of humic acid, *Catalysis Today* 131 (2008) 250–254

[51] G.XUEA, H. LIUA, Q.CHENA,, C.HILLS, M.TYRERC, F.INNOCENTA, Synergy between surface adsorption and photocatalysis during degradation of humic acid on TiO₂/activated carbon composites, *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 765–772

[52] P.ANGLARET, S.KAZMIERCZAKC, technologie génie chimique, 1989, CDRP

[53] PLEE, D., 'synthèse et caractérisation des composés d'insertion de smectites', these de doctorat, U.E.R. de science fondamentale et appliqué (1984).

[54] LE VINH HOANG, 'Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux', thèse de doctorat, UNIVERSITE DE POITIERS, (2009)

[55] J.K.YANG, S.M.LEE, Removal of Cr(VI) and humic acid by using TiO₂ photocatalysis, *Chemosphere* 63 (2006) 1677–1684

[56] M.SALMAN, B.EL-ESWED, F.KHALILI, Adsorption of humic acid on bentonite, *Applied Clay Science*, 2007.

[57] POULIOS I., TSACHPINIS I, - Photodegradation of the textile dye reactive black 5 in presence of semiconducting oxides. *Journal of Chemistry Technology and Biotechnology*, 71 (1999), 349-357.

[58] O.BOURAS, '*Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation*', thèse de doctorat, université de Limoges, (2003).

1. Courbe d'étalonnage :

Tableau 1 : courbe d'étalonnage

C (mol/l)	20	15	10	8	6	5	4	2	1	0,8	0,6	0,4	0,2	0
Abs	0,449	0,317	0,208	0,168	0,129	0,101	0,083	0,042	0,025	0,016	0,012	0,009	0,004	0

2. Photolyse :

1.1 Effet de la durée d'irradiation sur la photolyse :

Tableau 2 : photolyse à pH=10,3 et 120 min

t (min)	0	15	30	45	60	75	90	105	120
Abs	0,228	0,226	0,225	0,223	0,22	0,216	0,215	0,214	0,214
c (mol/l)	10,521	10,430	10,385	10,293	10,156	9,974	9,928	9,883	9,883

Tableau 2 : photolyse à pH=10,3 et 150 min

t (min)	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150
Abs	0,227	0,226	0,226	0,222	0,221	0,217	0,215	0,215	0,213	0,211	0,21
c (mol/l)	10,476	10,430	10,430	10,248	10,202	10,020	9,928	9,928	9,837	9,746	9,700

Tableau 3 : photolyse à pH=10,3 et 180 min

t (min)	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150
Abs	0,231	0,23	0,227	0,226	0,226	0,223	0,22	0,218	0,216	0,215	0,214
c (mol/l)	10,658	10,613	10,476	10,430	10,430	10,293	10,156	10,065	9,974	9,928	9,883

165	180
0,213	0,211
9,837	9,746

Tableau 4 : photolyse à pH=10,3 et 270 min

t (min)	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150
Abs	0,23	0,228	0,226	0,226	0,225	0,221	0,221	0,22	0,218	0,215	0,214
c (mol/l)	10,613	10,521	10,430	10,430	10,385	10,202	10,202	10,156	10,065	9,928	9,883

165	180	195	210	225	240	255	270
0,212	0,21	0,197	0,196	0,193	0,192	0,192	0,188
9,791	9,700	9,107	9,062	8,925	8,879	8,879	8,697

Tableau 5 : influence de la durée d'irradiation sur l'efficacité de la photolyse

durée d'irradiation (min)	120	150	180	270
efficacité	0,0607	0,074	0,0859	0,1944

2.2 Effet du pH sur la photolyse :

Tableau 6 : photolyse à pH=2

t (min)	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150
Abs	0,23	0,228	0,226	0,226	0,225	0,221	0,221	0,22	0,218	0,215	0,214
c (mol/l)	10,613	10,521	10,430	10,430	10,385	10,202	10,202	10,156	10,065	9,928	9,883

165	180	195	210	225	240	255	270
0,212	0,21	0,19	0,163	0,16	0,16	0,158	0,157
9,791	9,700	8,788	7,556	7,419	7,419	7,328	7,282

Tableau 7: photolyse à pH= 10,3

t (min)	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150
Abs	0,23	0,228	0,226	0,226	0,225	0,221	0,221	0,22	0,218	0,215	0,214
c (mol/l)	10,613	10,521	10,430	10,430	10,385	10,202	10,202	10,156	10,065	9,928	9,883

165	180	195	210	225	240	255	270
0,212	0,21	0,197	0,196	0,193	0,192	0,192	0,188
9,791	9,700	9,107	9,062	8,925	8,879	8,879	8,697

Tableau 8 : influence du pH sur l'efficacité de la photolyse

pH	2	10,3
Efficacité	0,3167	0,1944

3. Adsorption et photodégradation :

2.1. Effet de la concentration massique du catalyseur sur l'adsorption et la photodégradation :

Tableau 9 : adsorption et photodégradation à à pH=2 et $C_m=0,05$ g/l

Temps (min)	0	30	60	90	120	150	180	210
Abs	0,220	0,180	0,143	0,138	0,132	0,130	0,128	0,124
c (mol/l)	10,156	8,331	6,643	6,415	6,141	6,050	5,959	5,777

Tableau 10 : adsorption et photodégradation à à pH=2 et $C_m=0,1$ g/l

temps (min)	0	30	60	90	120	150	180	210
Abs	0,210	0,146	0,135	0,135	0,133	0,131	0,130	0,121
c (mol/l)	9,700	6,781	6,279	6,279	6,187	6,096	6,051	5,640

Tableau 11 : adsorption et photodégradation à à pH=2 et $C_m=0,15$ g/l

temps (min)	0	30	60	90	120	150	180	210
Abs	0,200	0,190	0,170	0,137	0,127	0,113	0,102	0,097
c (mol/l)	9,244	8,788	7,875	6,370	5,914	5,275	4,773	4,545

Tableau 12 : adsorption et photodégradation à à pH=2 et $C_m=0,2$ g/l

temps (min)	0	30	60	90	120	150	180	210
Abs	0,205	0,162	0,143	0,139	0,133	0,132	0,123	0,096
c (mol/l)	9,472	7,510	6,644	6,461	6,187	6,142	5,731	4,500

Tableau 13 : adsorption et photodégradation à à pH=2 et $C_m=0,4$ g/l

temps (min)	0	30	60	90	120	150	180	210
Abs	0,206	0,172	0,162	0,153	0,122	0,116	0,100	0,095
c (mol/l)	9,518	7,967	7,510	7,100	5,686	5,412	4,682	4,454

Tableau 14 : adsorption et photodégradation à à pH=2 et $C_m=1$ g/l

temps (min)	0	30	60	90	120	150	180	210
Abs	0,217	0,157	0,146	0,131	0,126	0,119	0,114	0,094
c (mol/l)	10,020	7,282	6,781	6,096	5,868	5,549	5,321	4,408

Tableau 15 : influence de la masse du catalyseur sur l'efficacité de l'adsorption, photodégradation et adsorption-photodégradation

Cm (g/l)	0,05	0,1	0,15	0,2	0,4	1
Efficacité d'ads	0,3683	0,3527	0,3109	0,3178	0,254	0,3915
Efficacité de photodégradation	0,0995	0,1017	0,2864	0,3036	0,3726	0,2768
Efficacité d'adsorption-photodégradation	0,4312	0,4185	0,5083	0,5249	0,532	0,56

2.2. Effet du temps de séjour sur l'adsorption et la photodégradation :

Tableau 14 : adsorption et photodégradation à pH=2 ; C_m=1 g/l ; 10 min

temps (min)	0	30	60	90	120	150	180	210
Abs	0,217	0,157	0,146	0,131	0,126	0,119	0,114	0,094
c (mol/l)	10,020	7,282	6,781	6,096	5,868	5,549	5,321	4,408

Tableau 15 : adsorption et photodégradation à pH=2 ; C_m=1 g/l ; 20 min

temps (min)	0	30	60	90	120	150	180	210
Abs	0,201	0,162	0,143	0,129	0,116	0,1	0,089	0,084
c (mol/l)	9,290	7,510	6,644	6,005	5,412	4,682	4,180	3,952

Tableau 16 : adsorption et photodégradation à pH=2 ; C_m=1 g/l ; 20 min

temps (min)	0	30	60	90	120	150	180	210
Abs	0,206	0,147	0,131	0,119	0,104	0,087	0,082	0,077
c (mol/l)	9,518	6,826	6,096	5,549	4,864	4,089	3,861	3,633

Tableau 17 : adsorption et photodégradation à pH=2 ; C_m=1 g/l ; 41 min

temps (min)	0	30	60	90	120	150	180	210
Abs	0,206	0,147	0,131	0,119	0,104	0,087	0,082	0,077
c (mol/l)	9,518	6,826	6,096	5,549	4,864	4,089	3,861	3,633

Tableau 18 : adsorption et photodégradation à pH=2 ; C_m=1 g/l ; 82 min

temps (min)	0	30	60	90	120	150	180	210
Abs	0,208	0,176	0,15	0,132	0,121	0,102	0,034	0,031
c (mol/l)	9,609	8,149	6,963	6,142	5,640	4,773	1,671	1,534

Tableau 19 : influence du temps de séjours sur l'efficacité de l'adsorption, photodégradation et adsorption-photodégradation

temps de séjour (min)	10	20	41	82
Efficacité d'adsorption	0,254	0,3536	0,417	0,3608
Efficacité de photodégradation	0,2768	0,3418	0,3453	0,7502
Efficacité d'adsorption-photodégradation	0,532	0,5745	0,6183	0,8403

2.3 Effet du pH sur l'adsorption et la photodégradation :

Tableau 20 : adsorption et photodégradation à pH=4 ; $C_m=1$ g/l ; 82 min

temps (min)	0	30	60	90	120	150	180	210
Abs	0,211	0,189	0,138	0,127	0,121	0,11	0,082	0,078
c (mol/l)	9,746	8,742	6,416	5,914	5,640	5,138	3,861	3,678

Tableau 21 : adsorption et photodégradation à pH=2 ; $C_m=1$ g/l ; 82 min

temps (min)	0	30	60	90	120	150	180	210
Abs	0,208	0,176	0,15	0,132	0,121	0,102	0,034	0,031
c (mol/l)	9,609	8,149	6,963	6,142	5,640	4,773	1,671	1,534