

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



En vue de l'obtention du diplôme de Master

EN GENIE DES PROCEDES

Option : Génie Chimique

Thème

***Étude hydrodynamique d'un réacteur
photocatalytique: Application à la
photodégradation d'un polluant modèle***

Réalisé par :

M^{elle} HAMI Chahinaz

M^{elle} TAMAOUCHT Fatma Zohra

Encadré par :

M^{eme} S.DADOU

Année universitaire 2022/2023

Remerciements

Je remercie dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie des solutions à la Faculté de Génie des Procédés à *l'université de Saad Dahleb- Blida1*.

Nos plus vifs remerciements vont à **Monsieur Aoudj**, Chef d'option Génie Chimique pour ses encouragements, ses précieux conseils et sa disponibilité tout au long de notre cursus universitaire.

Nous tenons à remercier notre promotrice **M^{eme} Salima DADOU** pour tout ce qu'elle nous a donné, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide, grand merci pour sa patience. Merci pour tout, que dieu vous récompense de tout le meilleur et vous protège de tout mal.

Nos remerciements vont également aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos remerciements aussi à Monsieur **LAHMOCHE Rachid**, l'ingénieur de laboratoire de chimie des solutions, d'avoir bien accueillie dans son laboratoire et sa disponibilité.

Nous exprimons aussi notre profonde gratitude à tous les enseignants du département de génie des procédés qui ont assuré notre formation et qui nous ont permis d'acquérir de précieuses connaissances scientifiques.

Nos vifs remerciements s'adressent aussi à l'ensemble du personnel du Département de Génie des procédés de l'université Blida 1, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.

Pour finir, nous aimerions remercier tous ceux qui nous ont aidés et soutenus de près ou de loin, et nous nous excusons auprès des personnes que nous avons pu oublier.

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et Source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde pour moi, à toi Mon cher père **Abd el Kader***

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore **Souad***

*A la personne qu'ai trouvé dans tous les moments difficiles ma chère tante **Hind***

*A ma chérie, mon binôme **Chahinaz***

*Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, à tous : Mon frère ; **Sid Ali**, Mes sœur ; **Malek** et **Dhouha**, Mes chères amies, A Tous ma famille, Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, Je vous dis merci.*

Fatma Zohra

Je dédie ce modeste travail à

Mes parents :

*Mon père **Rabeh**, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.*

*Ma mère **Saliha**, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.*

*Mon frère **Aymen** et ma sœur **Loubna** que j'adore énormément.*

*A ma chérie, mon binôme **Fatma Zohra***

Mes amies et ma famille qui étaient toujours à mes côtés et soutenus dans les moments difficiles.

A tous et à toutes un grand merci.

Chahinaz

المَلْخَص

تهدف هذه الرسالة إلى دراسة التحلل الضوئي لملوث عضوي سام يسمى صبغة التيتانيوم الصفراء (DY9) في مفاعل تحفيز ضوئي "سربنتين" (Serpentin) بحجم 180 مل تم اختباره في المختبر لإزالة تلوث المياه باستخدام عملية الأكسدة المتقدمة مع التركيز على تأثير الديناميكية المائية على أداء التحلل الضوئي وفقاً لوجهين: حركية وحاصل. لقد قمنا بتمييز التدفق داخل المفاعل الضوئي باستخدام طريقة توزيع وقت المكوث (RTD) (distribution des temps de séjour) وتحديد خصائص التدفق وتشخيص أعطال المفاعل. في النهاية استخدمنا المفاعل الضوئي لمراقبة التحلل الضوئي للملوث المستهدف بواسطة ثاني أكسيد التيتانيوم أشباه الموصلات، TiO_2 ، في وجود مصباح الأشعة فوق البنفسجية كمصدر للطاقة، بالإضافة إلى دراسة معلمات التشغيل، وبشكل أساسي التركيز الأولي [DY9]، جرعة ثاني أكسيد التيتانيوم، نصف النواقل. ولقد قمنا بتحديد حركية التفاعل التحفيزي الكلي وفقاً لقانون Langmuir-Hinshelwood.

الكلمات المفتاحية: مفاعل التحفيز الضوئي ; المعايير الهيدروديناميكية; زمن البقاء; عمليات الأكسدة المتقدمة.

Abstract

The objective of this dissertation is to study the photodegradation of a toxic organic pollutant named titanium yellow dye (DY9) in a 180ml volume serpentine photocatalytic reactor. This procedure was tested in the laboratory for water depollution using the advanced oxidation process (AOP) with emphasis on the effect of hydrodynamics on the photodegradation performance, according to the two aspects: kinetics and yield. We have characterized the flow inside the photoreactor using the Residence Time Distribution (RTD) method and determine the characteristics of the flow and diagnose the malfunctions of the reactor. At the end we have used the photoreactor to monitor the photodegradation of the targeted pollutant by semiconductor titanium dioxide, TiO_2 , in the presence of a UV lamp as an energy source, in addition to the study of operating parameters, mainly the initial concentration of DY9, the dose of semiconductor TiO_2 . Lastly, we have specified the kinetics of the overall catalytic reaction according to the Langmuir-Hinshelwood law.

Keywords: Photocatalytic reactor; hydrodynamic parameters; residence time; advanced oxidation processes.

Résumé

L'objectif de ce travail, est l'étude de la photodégradation d'un polluant organique, un colorant textile le jaune de titane (Direct Yellow (DY9)) dans un réacteur photocatalytique en serpentin de 180ml de volume qui a été testé au laboratoire pour la dépollution de l'eau en utilisant le procédé d'oxydation avancée (POA) en mettant l'accent sur l'effet de l'hydrodynamique sur la performance de la photodégradation, selon les deux aspects : cinétique et rendement. Nous allons caractériser l'écoulement à l'intérieur du photoréacteur à l'aide de la méthode de la distribution des temps de séjour (DTS) et déterminer les caractéristiques de l'écoulement et de diagnostiquer les mauvais fonctionnements du réacteur. À la fin Nous utilisons le photoréacteur pour surveiller la photodégradation du polluant ciblé, par le dioxyde de titane semi-conducteur, TiO_2 , en présence d'une lampe UV comme source d'énergie, de plus l'étude des paramètres opératoires, principalement la concentration initiale en DY9, la dose de semi-conducteur TiO_2 . Et nous avons spécifié la cinétique de la réaction catalytique globale selon la loi de Langmuir-Hinshelwood.

Mots clés : Réacteur photocatalytique ; paramètres hydrodynamiques ; Temps de séjour ; procédés d'oxydation avancés.

Liste des symboles

Abbreviation

BET	Théorie Brunauer, Emmett et Teller
BM	Bleu de Méthylène
C	Concentration
Da	Dispersion axiale
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DRX	Diffraction des rayons x
DTS	Distribution des temps de séjours
DY9	Direct yellow (colorant azoïque)
E°	Potentiel standard
E _g	Energie de gap
K _c	Constante de dégradation
K _{LH}	Constante d'adsorption de Langmuir–Hinshelwood
K _{app}	Constante apparente
L-H	Langmuir–Hinshelwood
Pe	Peclet
pH	Potentiel Hydrogène
pka	Constante d'acidité
POA	Procédés d'oxydation avancés
PZC	Point de charge zéro
Q	Débit
R ²	Coefficient de regression
R ² _{adj}	Coefficient ajusté
RCPA	Réacteurs continu parfaitement agité
Re	Nombre de Reynolds
RPA	Réacteur parfaitement agité
UV	Ultraviolet
UVC	Ultraviolet-c
V	Volume
λ	Longueur d'onde

Atomes, Ions molécules

C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	Bleu de méthylène
C ₂₈ H ₁₉ N ₅ Na ₂ O ₆ S ₄	JauneTitan, Clayton Yellow
CO ₂	Dioxyde de carbone
CdS	Sulfure de cadmium
CeO ₂	Cérium dioxide
e ⁻	Electron
H ⁺	Cation hydrogène
h ⁺	Trou positif
H ₂ O ₂	Eau oxygénée
H ₂ O	Monoxyde de dihydrogène
HO•	Radical hydroxide
HO ₂ •	Radical hydroperoxyde
HO–OH	Peroxyde d'hydrogène
O ₂	Dioxygène
OH ⁻	Anion hydroxide (hydroxyle)

Liste des symboles

O_2^-	Superoxide radical anion
SnO_2	Tin Dioxide
TiO_2	Titanium dioxyde
ZnO	Zinc oxide
ZnS	Zinc sulfide
ZrO_2	Zirconium dioxide

Unités

Å	Angström
°C	Degré Celsius
Cm	Centimètre
cm ²	Centimètre carré
E°	Potentiel standard d'oxydo-réduction
ENH	Electrode normal à hydrogène
eV	Electron- Volt
G	Gramme
L	Litre
m	Mètre
m ²	Mètre carré
m ³	Mètre cube
mg	Milligramme
min	Minute
ml	Millilitre
mm	Millimètre
mol	Mole
nm	Nanomètre
S	Second
V	Volt
W	Watt

Liste des tableaux

Tableau II.1. Principales caractéristiques physico-chimiques du DY9.....	20
Tableau III.1. Formules utilisées pour calculer les paramètres du temps de séjour dans le réacteur.....	25
Tableau III.2. Tableau récapitulatif des paramètres du temps de séjour dans le réacteur.....	26
Tableau III.3. Valeurs de Peclet (Pe) et Da, Re.....	29
Tableau III.4. Regroupe les valeurs calculées des différents paramètres.....	32
Tableau III.5. Les valeurs de J, R^2 et R_{adj}^2	33

Figure I.1. Modèles idéaux d'écoulement : a) du type piston ; b) du type parfaitement agité.....	03
Figure I.2. (Haut) Écoulement laminaire, (bas) écoulement turbulent.....	06
Figure I.3. Les formes des types d'injection.....	07
Figure I.4. DTS des réacteurs idéaux.....	08
Figure I.5. Courbes de DTS en fonction du nombre de RPA en cascade	09
Figure I.6. Courbes de DTS en fonction du critère de PECLET.....	10
Figure I.7. Structure cristalline des deux formes allotropiques les plus courantes de TiO ₂ : anatase (a) et rutile (b).....	12
Figure I.8. Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur.....	13
Figure II.1. Structure chimique du bleu de méthylène.....	18
Figure II.2. Pompe analogique péristaltique.....	18
Figure II.3. Schéma de dispositif expérimental.....	19
Figure II.4. Schéma pour la mesure de Distribution des temps de séjour.....	19
Figure II.5. Courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène.....	20
Figure II.6. Structure du colorant Jaune Titan (DY9).....	21
Figure II.7. Spectre UV-Visible d'absorption de la solution aqueuse de DY9(10mg. L ⁻¹) à différentes valeurs de pH.....	21
Figure III.1. Évolution temporelle de la [BM] photocatalytique à différent débit.....	25
Figure III.2. Courbes de DTS obtenues pour le réacteur photocatalytique à différent débit.....	27
Figure III.3. Défauts d'écoulement dans un système quelconque.....	27
Figure III.4. Lien entre le modèle à dispersion axiale et le modèle de RPA.....	30
Figure III.5. Modèle du réacteur piston à dispersion axiale pour les trois débits.....	31
Figure III.6. Modèle du réacteur cascade de RPA pour les trois débits.....	32
Figure III.7. Modification de la charge de surface du TiO ₂ en fonction du pH.....	34
Figure III.8. Évolution de la quantité adsorbée de DY9 au cours du temps sur le TiO ₂	35
Figure III.9. Cinétique de dégradation du DY9 à différentes concentrations initiales.....	36
Figure III.10. Effet de la dose TiO ₂ sur la dégradation du DY9.....	37
Figure III.11. Cinétique de premier ordre apparent de la photodégradation du DY9.....	38

Sommaire

Remerciements

ملخص

Abstract

Résumé

Liste des symboles

Liste des tableaux

Liste des figures

Sommaire

Introduction générale.....01

Chapitre I État de l'art

I.1.Introduction.....03

I.2.Etude hydrodynamique.....03

I.2.1. Réacteurs idéaux.....03

I.2.1.1. Réacteurs en discontinu.....03

I.2.1.2. Réacteurs en continu.....03

I.2.2. Réacteurs réels.....04

I.2.2.1. Temps de séjour.....04

I.2.2.2. Distribution des temps de séjour (DTS).....04

I.2.2.3. Types d'injection.....06

I.2.3. Modélisation de l'écoulement dans un réacteur réel.....08

I.2.3.1. Modèlede cascade de RPA.....08

I.2.3.2. Modèle à dispersion axiale.....09

I.3. Procédés d'oxydation avancée (POA)..... 11

I.3.1. Photocatalyse hétérogène (UV/TiO₂).....11

I.3.2. Principe de la photocatalyse.....12

I.3.3. Photocatalyseur TiO₂.....12

I.3.4. Mécanisme réactionnel de dégradation photocatalytique.....13

I.3.5. Influence des paramètres opératoires.....14

I.3.6. Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood.....15

I.4.Conclusion.....16

Chapitre II Matériels et méthodes

II.1. Introduction.....17

II.2. Protocole expérimental de l'étude hydrodynamique.....17

Sommaire

II.3. Photodégradation en mode dynamique.....	20
II.3.1. Polluants étudié.....	20
II.3.2. Photocatalyseur.....	22
II.3.3. Protocole expérimental.....	22
II.4. Conclusion.....	23

Chapitre III Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	24
III.2. Étude hydrodynamique d'un réacteur photocatalytique.....	24
III.2.1. Détermination expérimentale de la distribution du temps de séjour (DTS).....	26
III.2.2. Modélisation quantitative du flux.....	28
III.2.3. Modélisation de l'écoulement dans un réacteur.....	30
III.3. Photodégradation en mode dynamique.....	34
III.3.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	34
III.3.2. Etude de la photodégradation en circuit fermé.....	35
III.3.2.1. Effet de la concentration initiale du DY9.....	36
III.3.2.2. Effet de la dose de semi-conducteur TiO_2	37
III.3.3. Modélisation de la cinétique de dégradation.....	38
III.4. Conclusion.....	39
Conclusion générale.....	40

Références bibliographique

Introduction générale

Introduction générale

La pollution de l'eau est l'un des problèmes majeurs du monde moderne, en raison de l'urbanisation et de l'industrialisation rapide [1]. Les industries liées au plastique, au papier et à la pâte à papier, à l'alimentation, au textile, à l'imprimerie et autres contribuent globalement au problème de la contamination des eaux de surface et des eaux souterraines. Les colorants et autres polluants organiques contaminent les ressources en eau douce et les réserves d'eau publiques. Les colorants industriels contiennent des composés toxiques qui sont nocifs pour l'homme et la vie aquatique [2]. Les méthodes classiques de traitement des eaux usées sont la filtration, la coagulation, l'adsorption, l'ozonation, la biologie, le plasma, etc.

Outre le coût élevé et les produits finis dangereux, ces méthodes présentent d'autres inconvénients, tels que l'infiltration de particules solides nocives dans l'eau traitée pendant la filtration ; la pollution secondaire causée par l'adsorption ; le problème de l'élimination des déchets dans le cas de la coagulation ; l'inefficacité et le faible débit du traitement biologique, en particulier dans le cas de polluants émergents persistants et non biodégradables [3].

Toutes ces lacunes ont conduit à l'évolution du processus d'oxydation avancée (POA), un mécanisme capable de résoudre ces problèmes [4]. La catalyse hétérogène est la technologie la plus prometteuse pour dégrader les polluants organiques et inorganiques en vue de la purification de l'eau, en raison de sa grande efficacité avec le TiO_2 et la lumière UV. Parmi les divers champs d'investigation liés à la photocatalyse hétérogène, l'ingénierie des réacteurs photocatalytiques.

De nombreux types de réacteurs photocatalytiques ont été classés sur la base de caractéristiques de conception clés telles que la nature de la source de lumière (lumière artificielle et réacteurs solaires), la géométrie (réacteurs annulaires, tubulaires et planaires) ou la manière dont le photocatalyseur est chargé dans le réacteur (systèmes en suspension ou immobilisés).

Il est bien connu que la longueur caractéristique du réacteur photocatalytique est l'un des paramètres influents qui déterminent l'efficacité de la pénétration de la lumière et qui affectent également le comportement hydrodynamique de l'écoulement des fluides à l'intérieur du réacteur.

Ce travail a pour objectif la caractérisation hydrodynamique d'un réacteur photocatalytique. Ce réacteur photocatalytique a été réalisé et testé au laboratoire dans le but de l'utiliser dans le traitement des eaux polluées. A cet effet des paramètres hydrodynamiques ont été déterminés.

Introduction générale

Pour la détermination de ces paramètres tels que la distribution du temps de séjour, la variance, le temps de passage et le pourcentage du volume mort, trois débits d'alimentation ont été étudiés.

Nous avons appliqué le procédé photodégradation hétérogène, pour le traitement d'une eau polluée par un colorant textile. Les effluents textiles réels n'étant pas disponibles, nous avons, donc, utilisé dans le cadre de notre travail, des solutions aqueuses synthétiques.).

Ce travail est présenté sous forme trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique, et comprend deux parties, la première partie sur l'hydrodynamique des réacteurs ainsi que la modélisation des réacteurs réels. La deuxième partie est consacrée à la présentation des différents processus d'élimination et de dégradation. Brève présentation du dioxyde de titane (TiO_2) utilisé comme photocatalyseur dans cette étude.

Le deuxième chapitre comporte le matériel et les méthodes utilisé dans ce travail.

Le troisième chapitre regroupe les résultats de l'étude hydrodynamique par l'approche systémique, complétés avec des modèles validés par comparaison entre les résultats simulés et les mesures expérimentales. Ainsi que les résultats consolidant le modèle de la réaction cinétique et l'évaluation des conditions opératoires sur la photodégradation du colorant textile azoïque.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre I
État de l'art

I.1.Introduction

Cette synthèse traite les types de réacteurs chimiques, les fondements théoriques de la caractérisation de l'hydrodynamique des réacteurs ainsi que la détermination expérimentale de la DTS, et la modélisation des écoulements des réacteurs non idéaux. Dans cette partie nous donnerons quelques mécanismes de production des radicaux hydroxyles ainsi que leurs réactions avec les composés organiques. Nous développerons la photodégradation de polluants, les mécanismes réactionnels impliqués, les paramètres clés qui influencent l'efficacité de la photodégradation, notamment le catalyseur hétérogène utilisé pour améliorer l'efficacité de la photodégradation.

I.2.Etude hydrodynamique

I.2.1. Réacteurs idéaux

I.2.1.1. Réacteurs en discontinu

On qualifie parfois ces appareils de systèmes fermés, car durant le laps de temps pendant lequel la réaction se déroule il n'y a pas de flux de matière entrant ou sortant du système ; ce type d'appareil a la faveur des industriels pour les opérations jugées très délicates et les petites productions [5].

I.2.1.2. Réacteurs en continu

Les appareils fonctionnant en continu, qualifiés de systèmes ouverts, sont dotés d'une ou plusieurs entrées pour introduire les réactifs, et d'une ou plusieurs sorties par lesquelles les produits de la transformation sont évacués.

Ainsi, il est possible de caractériser les deux modes d'opération définis ci-dessus par le fait que le système discontinu opère d'une manière non stationnaire, alors que le système continu est généralement conçu pour travailler en régime stationnaire.

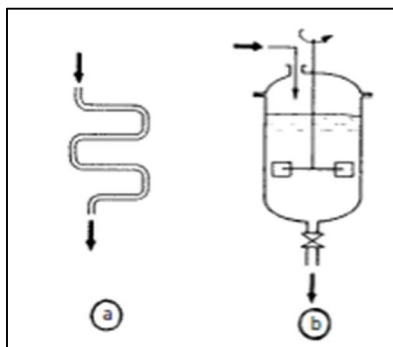


Figure I.1. Modèles idéaux d'écoulement : a) du type piston ; b) du type parfaitement agité.

- L'écoulement de type piston (figure I.1.a) est réalisé lorsque l'on fait circuler à grande vitesse un fluide peu visqueux dans un tube (la charge progresse en bloc sans se mélanger le long de l'axe du réacteur) ; il est caractérisé par un temps de séjour unique pour toutes les molécules ;
- L'écoulement à travers un récipient parfaitement mélangé (agité) (figure I.1.b) fait appel à un réacteur ouvert dans lequel la composition du mélange en cours de réaction est uniforme (donc la même que celle du courant de sortie), et les temps de séjour peuvent varier de 0 à ∞ [6].

I.2.2. Réacteurs réels

I.2.2.1. Temps de séjour

En génie chimique, le temps de séjour est utilisé pour caractériser les réacteurs qui travaillent avec des flux continus (réacteur continu et réacteur à écoulement piston).

Lors d'un écoulement d'un fluide à travers un récipient de volume V , les diverses molécules du fluide séjournent à l'intérieur du volume V pendant des temps t_s qui dépendent directement du type d'écoulement réalisé.

Ces temps de séjour t_s peuvent s'écarter notablement du temps moyen.

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (\text{eq .I.1})$$

Q étant le débit (m^3/s).

Il existe donc une distribution des temps de séjour (DST) qui dépend du type d'écoulement.

- L'écoulement de type piston ;
- L'écoulement avec mélange parfait [7].

I.2.2.2. Distribution des temps de séjour (DTS)

Le concept de Distribution de Temps de Séjour (DTS) a été proposé par Danckwerts en 1953. Il permet de décrire par une approche systémique l'écoulement dans un réacteur. La distribution des temps de séjour est une approche statistique de la répartition des temps de séjour des molécules circulant dans un réacteur. La modélisation du comportement hydrodynamique du fluide se fait alors par association de réacteurs idéaux et non par calcul des champs de vitesse ou de concentrations comme cela se ferait en mécanique des fluides.

Dans le cas d'un réacteur idéal de type piston, toutes les molécules injectées à un temps t_0 à l'entrée du réacteur ressortent de celui-ci au temps t_0+t_s . Le temps t_s passé dans le réacteur est appelé temps de séjour. Pour un réacteur idéal piston, le temps de séjour est identique pour toutes les molécules.

Dans le cas d'un réacteur réel, les mêmes molécules injectées au temps t_0 ont chacune un temps de séjour différent dans le réacteur. La répartition statistique de ces temps de séjour autour d'un temps de séjour moyen forme la distribution des temps de séjour (DTS).

En effet, les molécules empruntent toutes des chemins différents, fonction de la géométrie du réacteur et des conditions hydrodynamiques. Par exemple, dans le cas d'un écoulement laminaire en conduite droite, la vitesse d'un élément de fluide dépend de sa position par rapport aux parois : c'est le profil parabolique de vitesses de l'écoulement de Poiseuille.

Certaines géométries peuvent également entraîner des chemins préférentiels, des courts-circuits, des volumes stagnants ou des volumes morts [8]. Tous ces phénomènes sont responsables de la dispersion axiale des molécules en sortie du réacteur et donc, de l'écart à l'idéalité.

Toutes les molécules arrivant dans un réacteur ne transitent pas forcément de la même façon et elles peuvent rester plus ou moins longtemps avant d'en sortir. Le temps de séjour t_s d'une molécule est défini comme le temps qu'elle passe au sein du réacteur. La fonction la plus importante est la distribution des temps de séjour $E(t_s)$, telle que $E(t_s) dt_s$ est la fraction du débit de sortie contenant des molécules d'âge compris entre t_s et t_s+dt_s . La DTS est donnée par l'équation suivante [9] :

$$E(t_s) = \frac{C(t_s)}{\int_0^{\infty} C(t_s) dt_s} \quad (\text{eq.I.2})$$

Où $C(t_s)$ la concentration des molécules sortant du réacteur au temps t_s .

La DTS permet de caractériser le type de réacteur en présence : si les molécules possèdent toutes le même temps de séjour, le réacteur est dit « piston » et le signal $E(t_s)$ mesuré est un pic très étroit. Si les molécules ont des temps de séjour variables, on obtient un pic plus ou moins étalé et symétrique qui traduit l'écartement par rapport au cas idéal du piston. Les conditions de normalisation impliquent que :

Ce qui fait la différence, c'est que dans un écoulement turbulent, les petites perturbations donnent naissance à des tourbillons. Au contraire dans un écoulement laminaire, les perturbations se résorbent rapidement et l'écoulement reprend son cours sans présence de tourbillons. Pour caractériser la nature d'un écoulement, Osborne Reynolds a mis en évidence en 1883 le nombre de Reynolds (Re) qui représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses et permet de déterminer la nature du régime de l'écoulement (laminaire ou turbulent).

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu} \quad (\text{eq.I.3})$$

Où ρ , v et μ représentent respectivement, la masse volumique, la vitesse et la viscosité dynamique de l'écoulement. Le nombre de Reynolds est un nombre adimensionnel. Bien que le nombre de Reynolds puisse varier de manière énorme d'un écoulement à l'autre, la frontière entre l'écoulement laminaire et l'écoulement turbulent est en fait assez mince. On estime qu'un écoulement devient turbulent pour un nombre de Reynolds supérieur à 2500. Dans un article récemment publié [10], Avila et al. ont réalisés une expérience très délicate pour déterminer avec précision ce moment critique où les perturbations deviennent des tourbillons. Ce nombre de Reynolds critique correspond en gros au moment où les forces visqueuses ne sont plus suffisamment fortes pour résorber les tourbillons. Comme vous pouvez en douter, la compréhension de cette limite entre turbulent et laminaire est d'une grande importance pour beaucoup d'applications technologiques, comme en ingénierie des procédés ou en aéronautique.

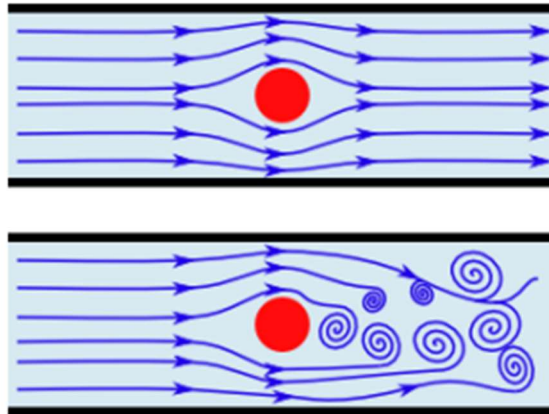


Figure I.2. (Haut) Écoulement laminaire, (bas) écoulement turbulent.

I.2.2.3. Types d'injection

Les deux types possibles d'injection du traceur sont l'injection-impulsion et l'injection-échelon.

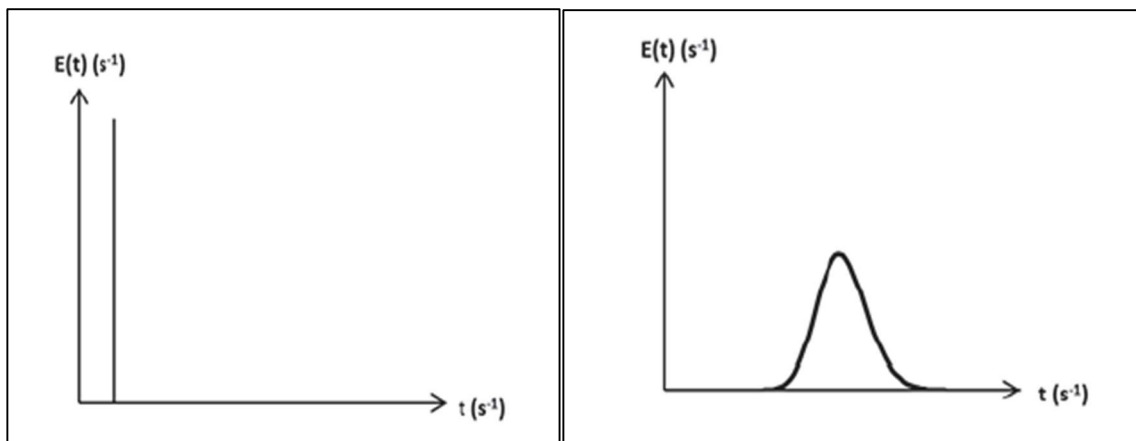
L'injection-impulsion (A) consiste à injecter une faible quantité de traceur dans un temps le plus court possible. Dans le cas d'une injection impulsion parfaite, le temps d'injection t_i est nul, la fonction d'injection est alors du type fonction de Dirac.

Chapitre I État de l'art

En pratique, il est impossible de s'affranchir de ce temps d'injection, si petit soit-il. Ce type d'injection est souvent pratiqué à l'aide d'une seringue ou d'une petite boucle pré-chargée en traceur. La réponse associée prend la forme représentée sur (B).

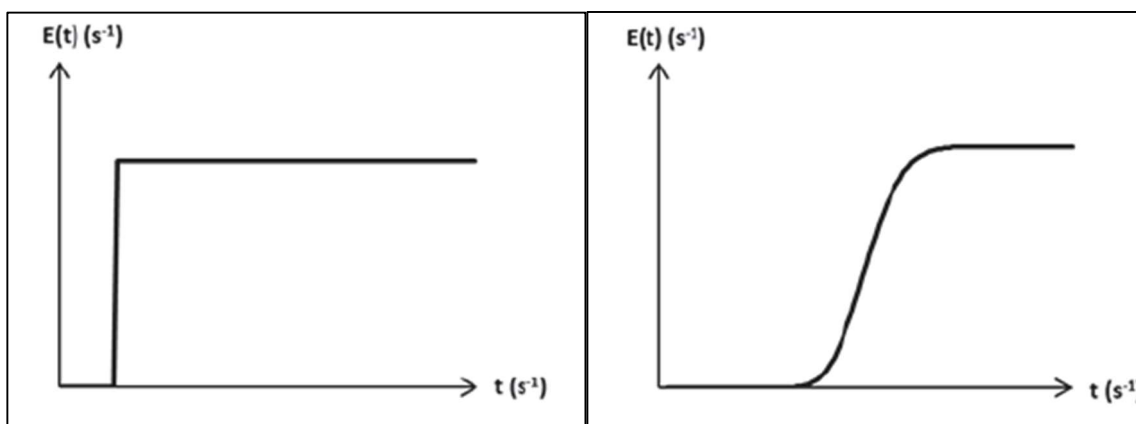
L'injection-échelon (C) est réalisée en injectant une concentration constante de traceur sur la durée de l'analyse. En pratique, il faut un léger temps de réponse du système pour que la concentration atteigne son palier. Expérimentalement, ce type d'injection est réalisé en basculant l'alimentation du réacteur du bac initial d'alimentation à un bac chargé de solution de traceur à la concentration désirée. La réponse associée est généralement de la forme représentée sur (D).

Pour la caractérisation d'un réacteur serpentin, nous avons privilégié une injection de type Dirac. En effet, cette technique est plus facile à mettre en œuvre, elle est moins coûteuse en produit et permet donc également de réduire le volume de déchets. De plus, il est plus facile de visualiser dans un premier temps les défauts d'écoulement dans le cas d'injections de type Dirac que dans le cas d'injections-échelon.



A: Injection Dirac

B: Réponse à une injection Dirac



C: Injection-échelon

D: Réponse à une injection-échelon

Figure I.3. Les formes des types d'injection

I.2.3. Modélisation de l'écoulement dans un réacteur réel

Dans le cas d'un réacteur réel quelconque, on obtient des DTS intermédiaires entre les deux cas limites précédents.

L'étude des écoulements à travers ces réacteurs commence par l'obtention, par la méthode des traceurs, d'une courbe expérimentale de distribution des temps séjour (figure I.7).

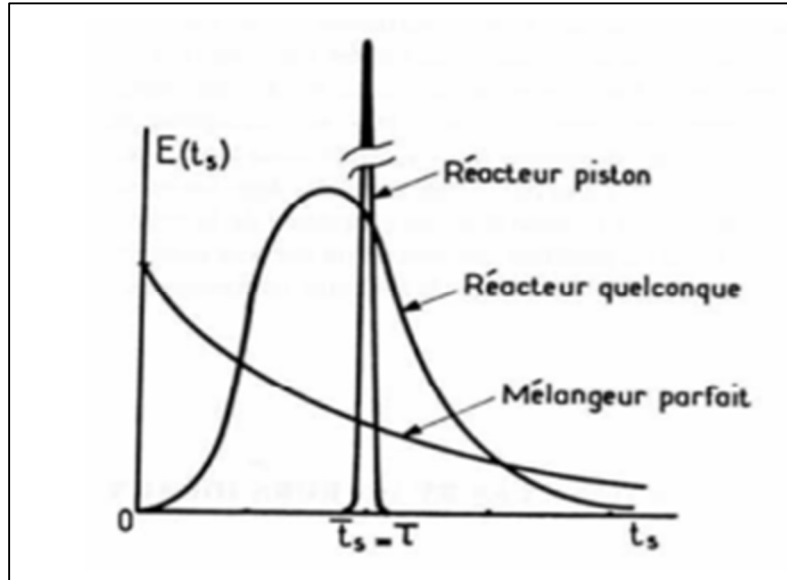


Figure I.4.Distribution des temps de séjour des réacteurs idéaux [11]

Les écoulements réels dans un réacteur n'étant jamais idéaux, la démarche suivie consiste, dans un premier temps, à interpréter les courbes de DTS obtenue aux moyens de modèles élémentaires dont les plus couramment utilisés sont :

- Le modèle à dispersion axiale proche de l'écoulement piston.
- Le modèle de cascade de RPA [11].

I.2.3.1. Modèle de cascade de RPA

Lorsque les réacteurs parfaitement agités sont associés en cascade (c'est-à-dire en série), la Distribution des temps de séjour est la suivante :

$$E(t_s) = \left(\frac{J}{t_s}\right)^J \cdot \frac{t_s^{J-1} \cdot \exp\left(-J\frac{t_s}{t_s}\right)}{(J-1)!} \quad (\text{eq.I.4})$$

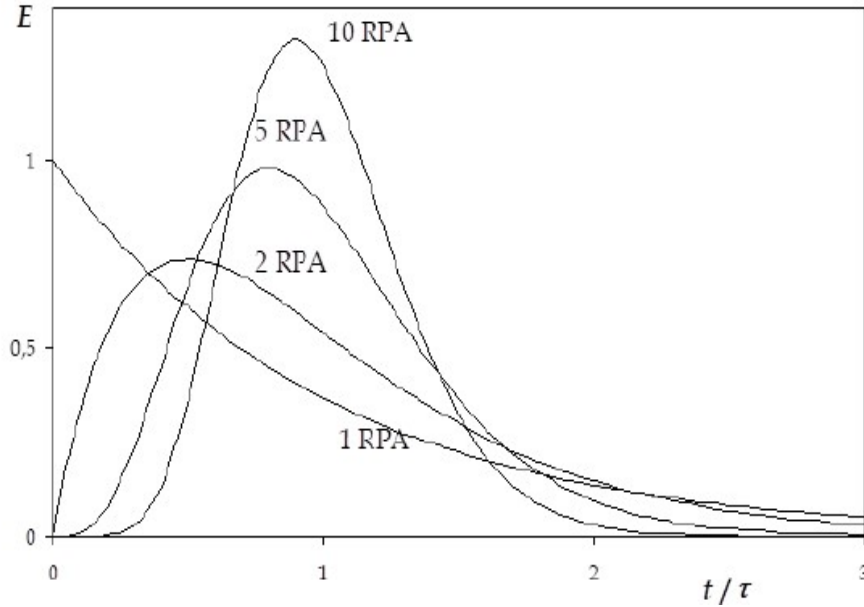


Figure I.5. Courbes de DTS en fonction du nombre de RPA en cascade [12].

On retrouve le cas du mélangeur parfait pour $J=1$ et le piston parfait pour J infini (dans la pratique pour $J>100$).

I.2.3.2. Modèle à dispersion axiale

Il s'agit de représenter les faibles écarts à l'écoulement piston. Le modèle superpose un écoulement piston purement convectif de vitesse u et une dispersion aléatoire obéissant formellement à une loi de Fick, dans le système de coordonnées x se déplaçant à la vitesse moyenne u du fluide [12] :

$$D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (\text{eq.I.5})$$

D'est ici un coefficient de dispersion phénoménologique qui rend compte à la fois du fluide, du régime d'écoulement et de la géométrie du système.

Pour \tilde{N} moles de traceur par unité de surface déposées en $x = 0$, la solution de l'équation de dispersion est :

$$C(z) = \frac{\tilde{N}}{\sqrt{4\pi \cdot D \cdot t_s}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t_s}\right) \quad (\text{eq.I.6})$$

L'abscisse axiale $z = x + u \cdot t$ est fixe par rapport au système ; ainsi $z = 0$ en entrée et $z=L=u \cdot \bar{t}_s$ en sortie.

L'observateur posté à la sortie voit la concentration en fonction du temps en écrivant :

$$x = u \cdot (\bar{t}_s - t_s) \quad (\text{eq.I.7})$$

Comme :

$$c_0 = \frac{\tilde{N}}{L} \quad (\text{eq.I.8})$$

Et :

$$E(t_s) = \frac{c(t_s)}{c_0 t_s} \quad (\text{eq.I.9})$$

On a :

$$E(t_s) = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{Pe}{\pi \cdot t_s \cdot \bar{t}_s} \right)^{1/2} \cdot \exp \left[- \frac{Pe \cdot (\bar{t}_s - t_s)^2}{4 \cdot t_s \cdot \bar{t}_s} \right] \quad (\text{eq.I.10})$$

Cette expression fait intervenir le critère de PECLET Pe (produit d'une vitesse caractéristique de l'écoulement par une distance caractéristique, divisé par un coefficient de dispersion) :

$$Pe = \frac{U \cdot L}{D} \quad (\text{eq.I.11})$$

L'écoulement piston parfait est obtenu pour $D=0$, soit Pe infini (dans la pratique pour $Pe > 200$). Pour les faibles critères de PECLET, la DTS s'affaisse et devient dissymétrique, comme on l'observe sur la figure suivante. On retrouve la DTS d'un RPA lorsque $Pe \rightarrow 0$.

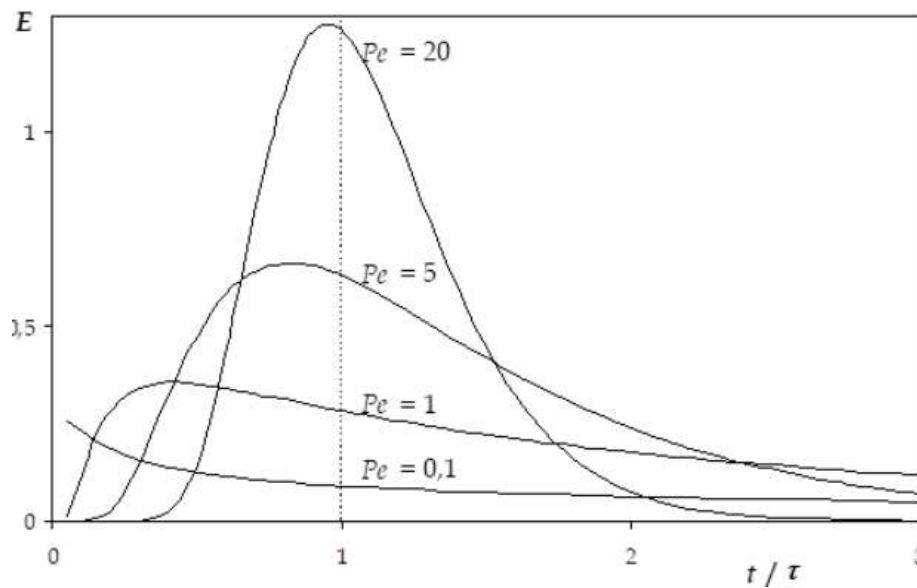


Figure I.6. Courbes de Distribution des temps de séjour en fonction du critère de PECLET [12].

I.3. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés d'oxydation physico chimique qui permettent la destruction des polluants cibles. Leur objectif est la minéralisation des contaminants organiques en anhydride carbonique CO_2 , eau H_2O et éléments inorganiques (acides minéraux) [13].

Les principaux radicaux produits et mis en œuvre par les POAs sont les HO^\bullet , HO_2^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet-}$. Leur mécanisme de formation est spécifique à chaque procédé. Cependant le plus intéressant de ces radicaux reste le radical hydroxyle HO^\bullet , qui est un puissant oxydant non sélectif possédant une durée de vie très courte ($\approx 10^{-9}$ s) et un très fort potentiel standard ($E^\circ \text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O} = 2,81 \text{ V/ENH}$). Il est notamment capable d'oxyder pratiquement tous les composés organiques et inorganiques existants, et de désactiver les bactéries [14]. Ce radical libre à un potentiel d'oxydo-réduction élevé et une nature non sélective pour la plupart des contaminants organiques non toxiques [15], peut-être produit lors de la décomposition de peroxyde d'hydrogène, $\text{HO}-\text{OH}$, ou à partir de molécules d'eau irradiées.

I.3.1. Photocatalyse hétérogène (UV/ TiO_2)

En catalyse hétérogène, la réaction se produit uniquement à la surface du catalyseur solide dans une phase fluide contenant les réactifs et les produits [16]. La photocatalyse hétérogène implique la photo excitation d'un semi-conducteur par absorption de la lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée. Elle donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation de radicaux responsables de réactions d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à sa surface [16]. Le photocatalyseur est un semi-conducteur possédant une bande d'énergie interdite, qui se trouve entre deux bandes d'énergies, une bande complètement remplie (gamme d'énergie inférieure), appelée « bande de conduction ». Les matériaux catalyseurs employés sont des semi-conducteurs à large bande interdite ou "gap", bien souvent des oxydes ou des sulfites (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS , etc.).

Le TiO_2 est le catalyseur le plus communément utilisé, car il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Son application pour la dégradation d'une large gamme de molécules organiques, notamment les colorants, a été largement rapporté dans la littérature [17].

I.3.2. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse repose sur l'absorption, par un semi-conducteur, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure ou égal à la largeur de la bande interdite " Gap" correspondante à l'énergie E_g du semi-conducteur.

Cette absorption d'énergie engendre l'excitation d'un électron de la bande de valence (liés à leurs atomes) vers la bande de conduction, et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a formation d'une paire électron/trou.

Si au cours de son déplacement, l'électron de conduction, ainsi formé, reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou. C'est la largeur de la bande énergétique interdite, entre la bande de valence et de conduction, qui va déterminer quelle longueur d'onde d'un rayonnement lumineux (donc énergie (eV)), le semi-conducteur pourra absorber, il faut avoir $h\nu \geq E_g$, ce qui implique que la longueur d'onde λ doit satisfaire la relation de Planck : $\lambda \geq hc / E_g$ (h étant la constante de Planck) [18].

I.3.3. Photocatalyseur TiO_2

Le dioxyde de titane peut exister sous trois formes cristallines principales distinctes le rutile (structure tétragonale), l'anatase (structure tétragonale) et la brookite (structure orthorhombique). Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications photocatalytiques, la brookite n'est jamais employée du fait de sa rareté [19]. Anatase montre une activité photocatalytique supérieure à celle du rutile, c'est également une forme de dioxyde de titane cristallisant dans le système quadratique. Les mailles sont représentées sur la figure (I.10).

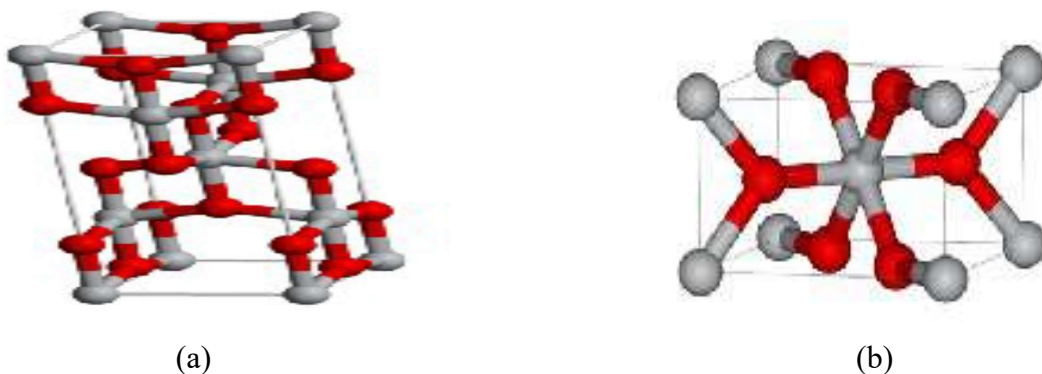


Figure I.7. Structure cristalline des deux formes allotropiques les plus courantes de TiO_2 : anatase (a) et rutile (b) [19].

I.3.4. Mécanisme réactionnel de dégradation photocatalytique

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 387 nm, ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (3,2 eV) [20]. La figure (I.8), illustre le principe de la photocatalyse hétérogène sur une particule de semi-conducteur.

En général, le processus photocatalytique est donné par le schéma suivant [18]:

L'absorption d'un photon, et donc la promotion d'un électron de la bande de valence(e⁻_{BC}) à la bande de conduction avec formation d'un trou positif (h⁺_{BV}).

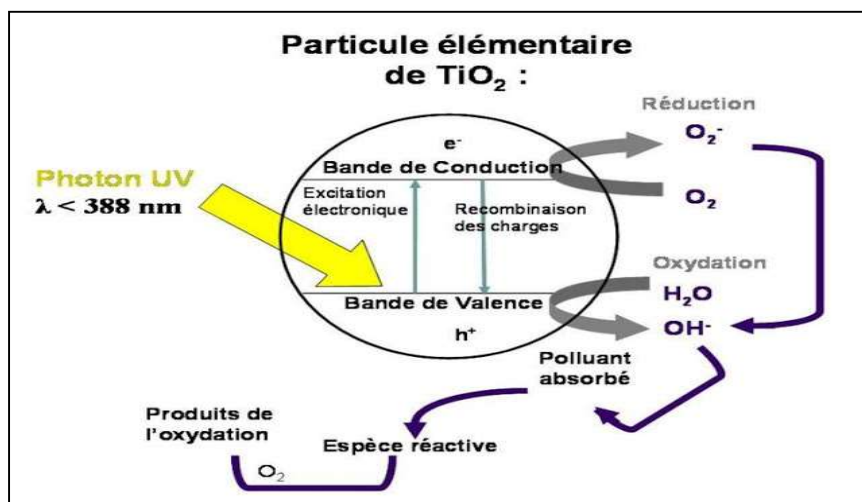
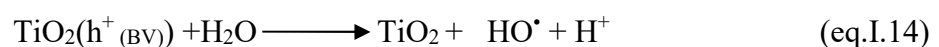


Figure I.8. Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur [18].

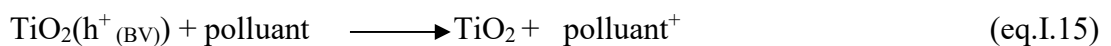
Les charges électron-trou formées peuvent, soit se recombiner entre elles au sein du matériau (eq.I.12), soit réagissent avec les molécules adsorbées en surface du grain de TiO₂. Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur). La durée de vie des paires (e⁻_{BC}/ h⁺_{BV}) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne de dégagement de chaleur :



Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface de TiO₂, suivant les réactions :



Oxydation directe :



Les radicaux hydroxyles formés dans la réaction participent également à la dégradation des polluants :

$$\text{HO}^\bullet + \text{polluant} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{eq.I.16})$$

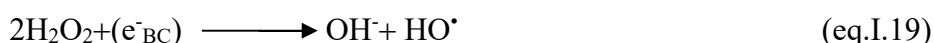
Il est admis que l'espèce la plus reconnue en tant qu'accepteur d'électrons est le dioxygène moléculaire qui forme le radical anion superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (eq.I.17). Les cations ou quelques composés organiques peuvent aussi être des accepteurs efficaces [21].



Le radical superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ peut réagir avec H_2O pour donner OH^- et O_2 comme il est montré sur les réactions (eq.I.18) :



La photocatalyse de l'eau oxygénée régénère le radical hydroxyle libre OH^\bullet ,



Les mécanismes d'élimination des polluants sont donc multiples [18]:

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

I.3.5. Influence des paramètres opératoires

Plusieurs paramètres opératoires influent sur l'efficacité du processus de dégradation des polluants organiques par photocatalyse. Parmi ces paramètres, nous citons la concentration du substrat, la dose du photocatalyseur, le pH, l'oxygénation de la solution et la présence d'accepteurs d'électrons, tel que le H_2O_2 .

La photocatalyse augmente avec la concentration du polluant jusqu'à une valeur limite. Cette dernière est généralement interprétée en termes de l'importance croissante de l'effet écran du polluant, rendant les photons indisponibles pour le TiO_2 , ou par une forte adsorption du polluant qui couvre alors une partie considérable des sites actifs, et réduit la vitesse de formation des radicaux hydroxyles.

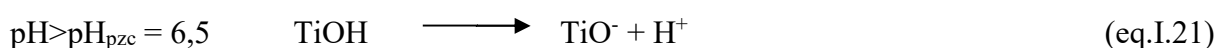
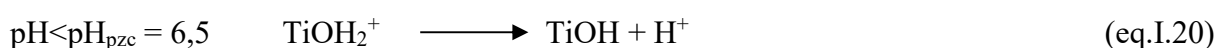
La vitesse de photocatalyse augmente aussi par augmentation de la concentration du photocatalyseur, mais dans ce cas aussi, à partir d'un seuil. Ce seuil est attribué à l'absorption quasi-totale des photons par les particules de TiO_2 qui se situent dans la zone la plus proche de la source de lumière.

Les changements de pH peuvent avoir des conséquences importantes sur l'activité photocatalytique du semi-conducteur. Le TiO_2 , possèdent des propriétés amphotères, qui se traduisent par une charge de surface et une surface possédant un caractère acide ou basique

selon le pH de la solution. Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de la surface du TiO₂, ainsi que la taille des agrégats.

Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Zéro Charge (pH_{pzc}). Pour le TiO₂, il vaut environ 6,0 ± 0,5.

Pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxyde est chargée. En effet, si le pH est supérieur au pH_{pzc} du TiO₂, la surface du photocatalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur de pH inférieure à pH_{pzc}, comme le montrent les équations d'équilibre (eq.I.20-21).



Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption. C'est pourquoi, le pH optimum se situe à proximité du PZC du TiO₂.

Il a été rapporté dans un grand nombre de cas [21] que l'incorporation de H₂O₂ dans le milieu réactionnel favorisait considérablement la transformation photocatalytique du polluant.

Cet oxydant renforce la production d'espèces radicalaires très réactives (HO[•]) en captant les électrons photogénérés (eq. I.19).

Ce processus permet de limiter la recombinaison électron-trou positif et d'améliorer indirectement la production des radicaux HO[•].

I.3.6. Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood

Parmi les modèles utilisés pour rationaliser le procédé de la photocatalyse, le modèle de Langmuir- Hinshelwood (L-H) ; c'est le plus classique, c'est le plus souvent rencontré dans les travaux publiés. Ce modèle considère que la réaction a lieu sur un nombre limité de sites à la surface du catalyseur, et que seules les molécules adsorbées réagissent (cela ne veut pas dire que toutes les espèces mises en jeu dans la réaction doivent être présentes à la surface) [23]. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

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

Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un, avec une vitesse qui a pour équation (I.22):

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_{app}C \quad (\text{eq. I.22})$$

Où

$V(\text{mg. L}^{-1}. \text{min}^{-1})$: Vitesse de dégradation photocatalytique

$k_{app}(\text{min}^{-1})$: Constante apparente de dégradation

$C(\text{mg. L}^{-1})$: Concentration en solution du colorant

$t(\text{min})$: Temps d'irradiation

L'intégration de cette équation (avec la limitation : $C = C_0$ quand $t = 0$ min aboutit à l'équation (eq. I.23):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app}t \quad (\text{eq. I.23})$$

Le traçage de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à k_{app} .

I.4.Conclusion

En conclusion, la détermination de DTS semble être utilisée pour caractériser l'hydrodynamique du réacteur ce qui le permet à partir des courbes obtenues par la méthode des traceurs et aussi pour diagnostiquer la présence de zones stagnantes et la possibilité de créer un modèle d'écoulement qui le rend possible de calculer les performances chimiques d'un réacteur réel. La photocatalyse hétérogène est une technologie d'oxydation avancée basée sur l'excitation des catalyseurs. La cinétique de photodégradation peut être décrite à partir du modèle Cinétique catalytique hétérogène classique, telle que le modèle de Langmuir-Hinschelwood.

Ce chapitre de recherche présente de nouvelles technologies d'oxydation : Advanced Oxydation Process (POA) et photocatalyse à l'oxyde de titane. D'après ce qui a été présenté, il est possible de tester la photolyse de Colorant azoïque utilisant du dioxyde de titane qui ne peut pas être utilisé avant ou en présence d'exposition artificielle aux UVC.

Chapitre II
Matériel et méthodes

II.1. Introduction

Ce mémoire a pour objectif la caractérisation hydrodynamique d'un réacteur photocatalytique. Ce réacteur photocatalytique a été réalisé et testé au laboratoire dans le but de l'utiliser dans le traitement des eaux polluées en utilisant le procédé d'oxydation avancée. À cet effet des paramètres hydrodynamiques ont été déterminés. Pour la détermination de ces paramètres tels que la distribution du temps de séjour, la variance, le temps de passage et le pourcentage du volume mort, trois débits d'alimentation ont été étudiés. Le rôle d'un réacteur photocatalytique est de mettre simultanément en contact l'eau polluée, la lumière UV-C et le photocatalyseur. Dans la présente étude, le catalyseur utilisée le TiO_2 , qui est mis en suspension dans le photoréacteur cette forme de contact offre une grande surface de réaction et ne limite pratiquement pas le transfert de masse. L'absorption de la lumière est un facteur qui doit être pris en compte dans la conception des photoréacteurs. La réaction photochimique dépend directement de l'intensité du rayonnement (la formation de trous d'électrons). L'efficacité du réacteur dépend de la quantité de catalyseur, qui est effectivement activé par l'exposition à la lumière, et détermine la capacité de traitement du réacteur [24]. Dans cette partie, nous allons présenter les résultats de l'étude portant sur l'évaluation d'un photoréacteur, utilisant le TiO_2 en suspension pour la dégradation d'un colorant azoïque.

II.2. Protocole expérimental de l'étude hydrodynamique

Le réacteur utilisé est de type serpentin, ouvert, doté d'une double enveloppe. Une pompe péristaltique qui permet de faire varier le débit d'alimentation d'eau à traiter. Trois débits ont été étudiés (3,4 ; 5,2 et 8,5 mL/min).

Une cuve d'alimentation d'un volume maximal de 1 litre. Pour la détermination de la distribution du temps de séjour DTS, la méthode du traceur par Injection impulsion a été utilisée.

Le traceur choisi pour cette étude est le bleu de méthylène (BM) dont la concentration est de 0,3g/L.

La formule chimique du bleu de méthylène est $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, sa masse moléculaire est de 319,85 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et a une solubilité dans l'eau de 40 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 20 °C. Largeur (14,3 Å), profondeur (6,1 Å), épaisseur (4 Å) et diamètre moléculaire (0,8 nm), selon les évaluations effectuées par Pelekani et Snoeyink [25]. Sa structure est donnée par la figure (II.1), à l'état aqueux, le bleu de méthylène est un colorant cationique, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}^+$, par conséquent,

théoriquement, il est adsorbé favorablement par les surfaces des argiles chargées négativement.

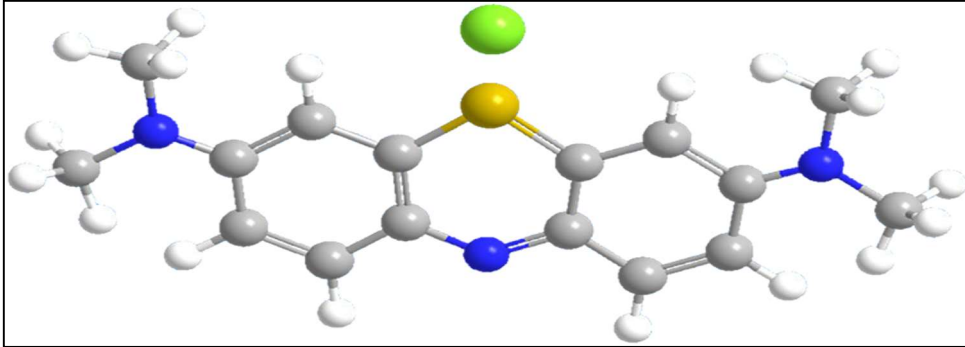


Figure II.1. Structure chimique du bleu de méthylène [25].

Ce traceur est très utilisé en traitement des eaux pour la caractérisation des DTS d'effluents liquides. Il présente l'avantage d'avoir un faible coût et d'être facilement et précisément détectable à l'aide d'un simple spectrophotomètre UV-Visible.

Pour cela on a établi le régime hydrodynamique avec de l'eau distillée à l'aide d'une pompe péristaltique (Fig II.2).



Figure. II.2. Pompe analogique péristaltique

Le débit (3,4 ml /min) est maintenu constant au cours de l'expérience.

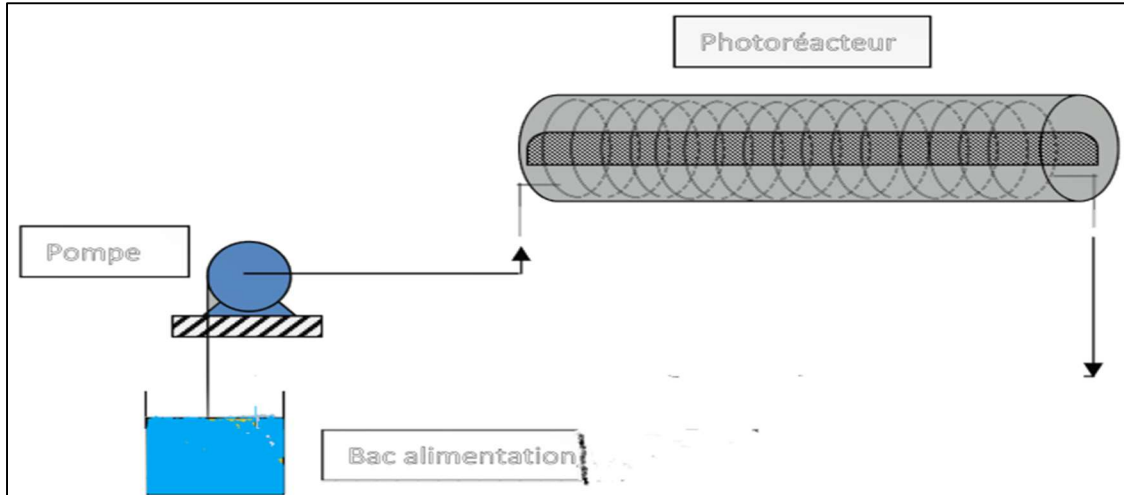


Figure II.3. Schéma de dispositif expérimental

À un instant $t = 0$ auquel on lance l'enregistrement, on injecte à l'aide d'une seringue, l'injection-impulsion, une faible quantité de traceur dans un temps le plus court possible. Dans le cas d'une injection impulsion parfaite, le temps d'injection t_i est nul. En pratique, il est impossible de s'affranchir de ce temps d'injection, si petit soit-il. Ce type d'injection est souvent pratiqué à l'aide d'une seringue pré-chargée en traceur à l'entrée du réacteur et on suit l'absorbance obtenu en sortie du réacteur par le spectromètre UV.

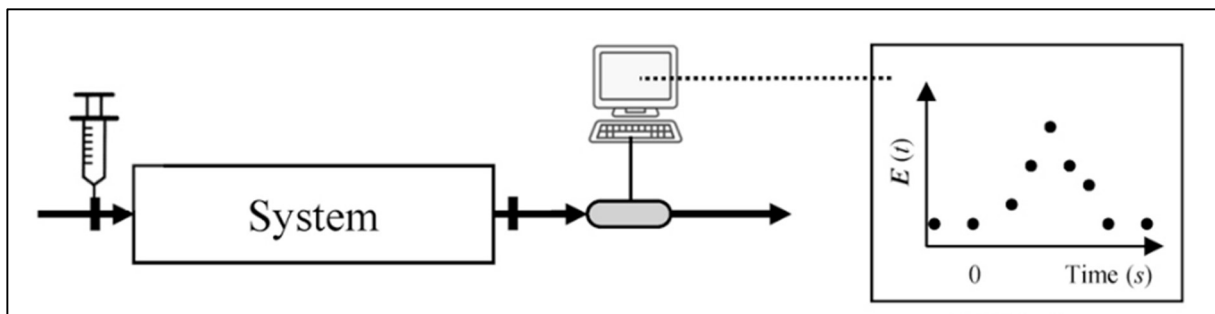


Figure II.4. Schéma pour la mesure de Distribution des temps de séjour

Ces absorbances, sont converties en concentrations, sont ensuite utilisées pour déterminer les courbes de distribution des fréquences en sortie du réacteur. Le spectrophotomètre UV visible a été étalonné afin de vérifier son domaine de linéarité. Le bleu de méthylène absorbe à la

longueur d'onde maximale ($\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$), la courbe d'étalonnage est tracée à cette longueur d'onde. La figure (II.4) représente la courbe d'étalonnage bleu de méthylène.

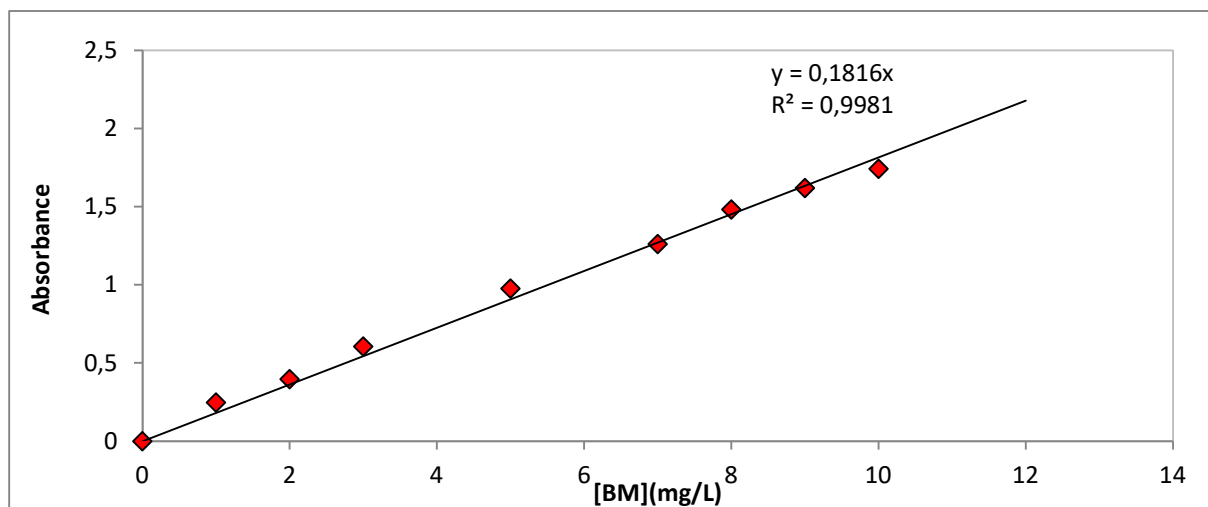


Figure II.5. Courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène

II.3. Photodégradation en mode dynamique

II.3.1. Le Polluant étudié

Le colorant étudié est le Jaune Titan (Direct Yellow (DY9)), un colorant anionique (mono azoïque), appartient à la famille des azoïques car caractérisé par la fonction azoïque $-N=N-$ liée avec des cycles aromatiques. C'est un colorant anionique, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur les sites positifs. Les principales caractéristiques de ce colorant sont regroupées dans le tableau (II.1). La structure développée du "Jaune Titan" est donnée par la figure (II.1).

Tableau II.1. Principales caractéristiques physico-chimiques du DY9

Propriétés	Direct Yellow (DY9)
Numéro de CAS	1829-00-1
Synonyme	Jaune Titan, Clayton Yellow, Thiazole Yellow G
Formule chimique	$C_{28}H_{19}N_5Na_2O_6S_4$
Masse Moléculaire	$695,72(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$
Longueur d'onde maximale	405 (nm)
Couleur	Marron jaunâtre
pH au point de saturation	5,1 ($10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O , 20°C)
Gamme de pH	12 (jaune)-2(rouge)
Pka	9,5

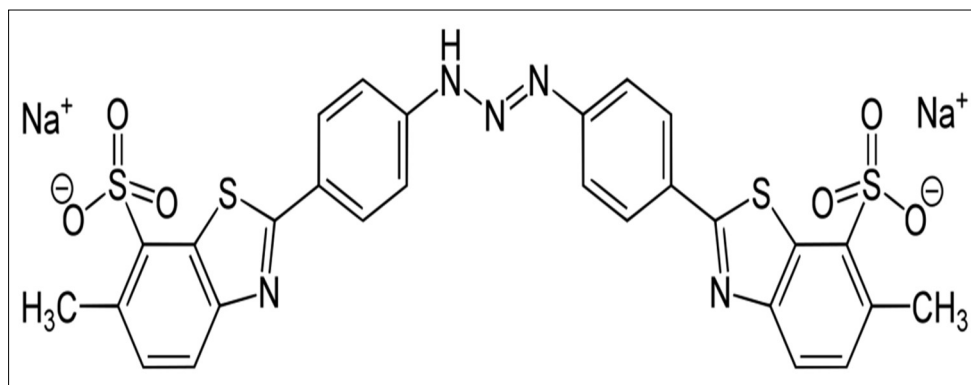


Figure II.6. Structure du colorant Jaune Titan (DY9).

Détermination de la longueur d'onde maximale

Une étude du spectre U.V visible du colorant "Jaune Titan" à des longueurs d'ondes comprises entre 260 et 800 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance (λ max).

La figure (II.7) présente les spectres d'absorption de DY9 (10 mg. L^{-1}) à différentes valeurs de pH (3 ; 6,5 et 11), à 405 nm. Il a été observé que la forme et l'intensité des bandes d'absorption dépendent du pH de la solution. Le pH libre de la solution aqueuse de DY9 est de 6,5. L'augmentation du pH provoque l'augmentation de l'intensité de la bande à 405 nm. L'abaissement du pH provoque une réduction de l'intensité de la bande.

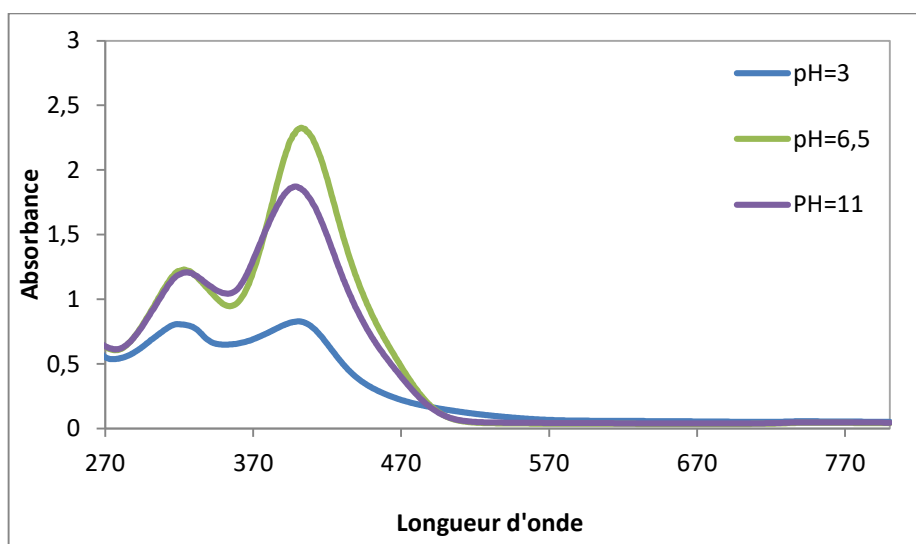


Figure II.7. Spectre UV-Visible d'absorption de la solution aqueuse de DY9 (10 mg. L^{-1}) à différentes valeurs de pH.

II.3.2. Photocatalyseur

De gussa p25 Dioxide de Titanium (TiO_2 ; 80% anatase ; 20% rutile) est le catalyseur utilisé dans les expériences de la photocatalyse. La morphologie de la surface du TiO_2 est un facteur crucial dans son utilisation comme photocatalyseur, car tous les événements chimiques ont eu lieu à la surface de celui-ci. Il est principalement sous la forme d'anatase, avec une surface BET de $8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, la taille moyenne des particules est de 20nm [26].

II.2.3. Protocole expérimental

Lors de l'utilisation de notre réacteur à la photodégradation, il est recouvert de l'extérieur par de l'aluminium empêchant d'une part, la propagation et la diffusion des UV-C vers l'extérieur, et d'autre part de refléter les rayonnements à l'intérieur de la solution à dégrader.

La source d'irradiation est une lampe UVC de marque Phillips, référencée par TUV PL-L 36W/4P (UVC 36W) (Longueur : 410 mm), (Diamètre : 38 mm). Son spectre d'émission est compris entre 100 et 280 nm avec un maximum à 253,7 nm. Elle est placée au centre, le long du photoréacteur. Le catalyseur TiO_2 est introduit directement dans le réservoir d'alimentation contenant la solution à dégrader. La circulation de la solution dans le dispositif expérimental est assurée par une pompe péristaltique. L'agitation du mélange réactionnel, dans le bac d'alimentation, est assurée par un agitateur magnétique. Avant d'allumer la lampe UVC, le système fonctionne en circuit fermé entre le réacteur et le réservoir. Cette étape est nécessaire pour l'obtention de l'équilibre d'adsorption du colorant sur le TiO_2 . Une fois l'équilibre d'adsorption atteint, on allume la lampe et la réaction photocatalytique démarre.

En premier lieu, des expériences d'adsorption en absence d'irradiation sont réalisées, le temps d'adsorption sur le TiO_2 est fixé à 40 minutes.

Les méthodes d'analyse utilisées sont :

- Spectrophotométrie UV-visible pour le suivi de la décoloration, à un moment t donné, la concentration C_t est mesurée. La valeur obtenue représente une concentration résiduelle par rapport à la concentration initiale C_0 . La quantité de colorant fixée par gramme d'adsorbant est déterminée par la relation (eq. II.1) :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{eq. II.1})$$

$q_t(\text{mg}.\text{g}^{-1})$: Quantité adsorbée du colorant sur l'adsorbant.

C_0 et $C_t(\text{mg}.\text{L}^{-1})$: Concentrations initiale et instantanée du colorant.

$V(\text{L})$: Volume de la solution.

$m(\text{g})$: Masse de l'adsorbant utilisé.

- Demande Chimique en Oxygène (DCO) pour le suivi de la minéralisation totale de la solution aqueuse du colorant. Afin de vérifier, si le colorant a subi une minéralisation partielle ou totale, la variation de la demande chimique en oxygène (DCO) des mélanges réactionnels, contenant le colorant est suivie en fonction du temps. Elle est calculée à partir de la relation (eq II.2) :

$$\%DCO = \frac{DCO_0 - DCO_t}{DCO_0} * 100 \quad (\text{eq II.2})$$

II.3. Conclusion

Ce chapitre aide à comprendre les méthodes utilisées pour réaliser les expérimentations en définissant les différents outils et matériels indispensables à l'interprétation des résultats de la recherche. Par conséquent, cette section est cruciale pour identifier les différentes directions techniques utilisées dans la construction et la modélisation des réacteurs. Une configuration expérimentale pour le processus de photodégradation est également présentée dans le but de permettre une photocatalyse assistée en utilisant une irradiation lumineuse UVC, qui fournit également les propriétés du TiO_2 en tant que photocatalyseur.

Le chapitre suivant est consacré à la discussion sur les résultats que nous avons obtenus et les remarques que nous avons faites au cours du processus de ces expérimentations.

Chapitre III
Résultats et discussion

III.1. Introduction

Les résultats de ce travail de mémoire présentés dans ce chapitre en deux parties :

La première partie comprend les résultats expérimentaux de l'étude hydrodynamique d'un réacteur photocatalytique, la détermination expérimentale de la DTS, le diagnostics de mauvais fonctionnement et la modélisation des écoulements.

La deuxième partie est réservée à l'étude de la dégradation photocatalytique d'un colorant textile jaune de titane dans le photoréacteur a été effectuée pour étudier l'influence de la concentration en polluant et la dose du catalyseur sur le taux de dégradation. Enfin, une modélisation de la dégradation de type Langmuir-Hinshelwood est réalisée pour déterminer les constantes cinétiques de réaction et montrer la faisabilité de ce procédé.

III.2. Étude hydrodynamique d'un réacteur photocatalytique

Afin d'optimiser les rendements de dégradation il est nécessaire de caractériser le réacteur utilisé. Le but de ce travail est l'étude hydrodynamique d'un réacteur photocatalytique par la détermination de la distribution du temps de séjour, la variance, le temps de passage, le débit d'alimentation et le pourcentage du volume mort. La méthode consiste à tracer l'évolution temporelle de la concentration (C_t) du traceur (BM) pour différents débits. Les courbes de restitution complètes du traceur permettent de calculer le temps de séjour moyen t_s pour chaque débit. Pour cela nous avons procédé comme suit :

Après le remplissage du réacteur avec l'eau distillée on fixe le débit d'alimentation, une fois l'écoulement établi, nous injectons 1mL de traceur ($[BM]=0,3g/L$) à l'entrée du réacteur, le suivi du traceur est assuré par mesure de la concentration de BM en fonction de temps à la sortie du réacteur comme déjà expliqué ci-dessus. Les concentrations sont obtenues à l'aide de la courbe d'étalonnage (FigII.3). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (III.1).

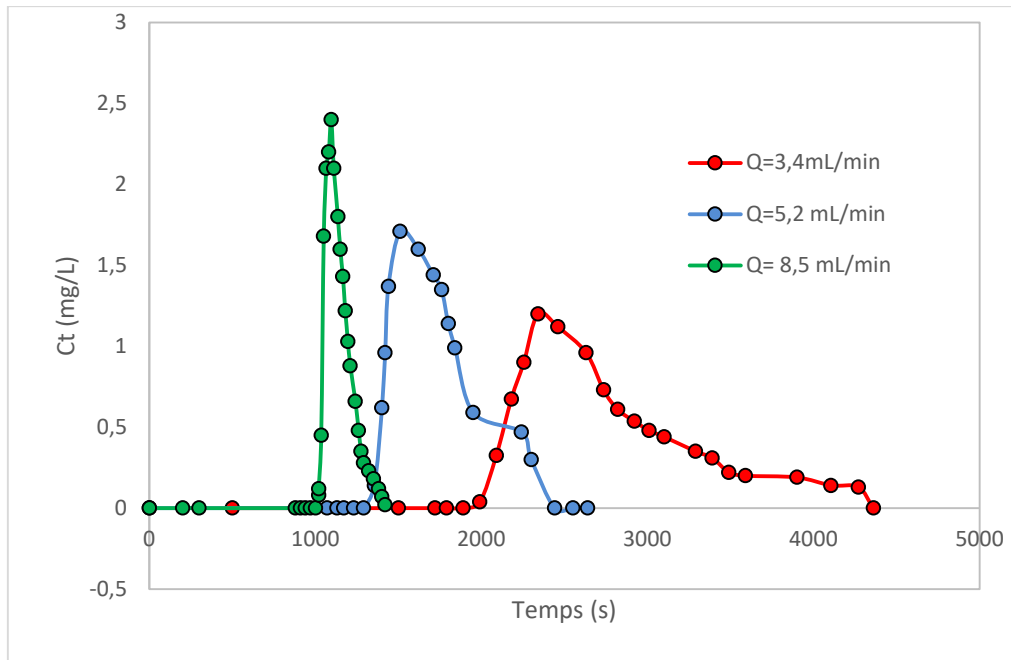


Figure III.1. Évolution temporelle de la concentration du traceur (BM) .

La figure III.1 montre l'évolution temporelle de la concentration du traceur pour différents débits de la solution 3,4 ; 5,2 et 8,5 mL/min).

On constate que les courbes ont la même forme avec une concentration maximale, puis une diminution continue. Ces courbes sont similaires à celles obtenues dans le cas de réacteurs idéaux à écoulement piston [27]. Les formules utilisées pour calculer les paramètres du temps de séjour dans le réacteur sont définies comme suit.

Tableau III.1. Formules utilisées pour calculer les paramètres du temps de séjour dans le réacteur.

Paramètres	Formules
Variance σ^2	$ (\bar{t}_s)^2 - \bar{t}^2 $ (eq.III.1)
temps de séjour moyen \bar{t}_s	$\bar{t}_s = \frac{\sum t * c(t) * \Delta t}{\sum c(t) * \Delta t}$ (eq.III.2)
Tempe de passage τ	$\tau = \frac{V_R}{Q_0}$ (eq.III.3)
Volume de réacteur V_R	$V_R = 5. V_T = 5. (\pi d^2/4).L$ (eq.III.4)
volume mort V_M	$V_M/V_R = 1 - (\bar{t}_s/\tau)$ (eq.III.5)

Tableau III.2. Tableau récapitulatif des paramètres du temps de séjour dans le réacteur

Q_0 (mL/min)	\bar{t}_s (min)	\bar{t}_s (s)	σ^2 (s) ²	$\tau = \frac{V_R}{Q_0}$ (min)	V_R (mL)	V_M (mL)	V_A (mL)
3,4	46,39	2783,765	577105,5	53,53	182	24,20	157,8
5,2	28,73	1723,799	168579,3	35	182	32,58	149,42
8,5	19,05	1142,803	51462,86	21,42	182	20,02	161,98

Le temps de séjour moyen calculé est inférieur au temps de passage ($\bar{t}_s < \tau$): on est dans le cas d'une mauvaise estimation du volume offert au fluide. Traînée de courbe : diffusion vers les zones stagnantes $\Rightarrow V_A < V_R$



Il existe à l'intérieur de notre réacteur photocatalytique un volume inerte (Volume mort V_m). On remarque que pour le débit égal à 3,4 mL/min les paramètres temps séjour moyen, variance et le taux de passage sont plus élevés.

Pour ce réacteur réalisé et testé au laboratoire il est préférable de travailler avec le débit égal à 3,4 mL/min en position horizontale.

Dans le cas d'un court-circuit, une partie du traceur ne se mélange pas avec le mélange réactionnel présent en début d'expérience dans le réacteur est directement évacuée vers la sortie.

III.2.1. Détermination expérimentale de la distribution du temps de séjour (DTS)

Pour les débits de 3,4 ; 5,2 et 8,5 mL/min, la distribution du temps de séjour en fonction du temps de séjour est représentée sur la figure III.2 ; le réacteur est placé en position horizontale.

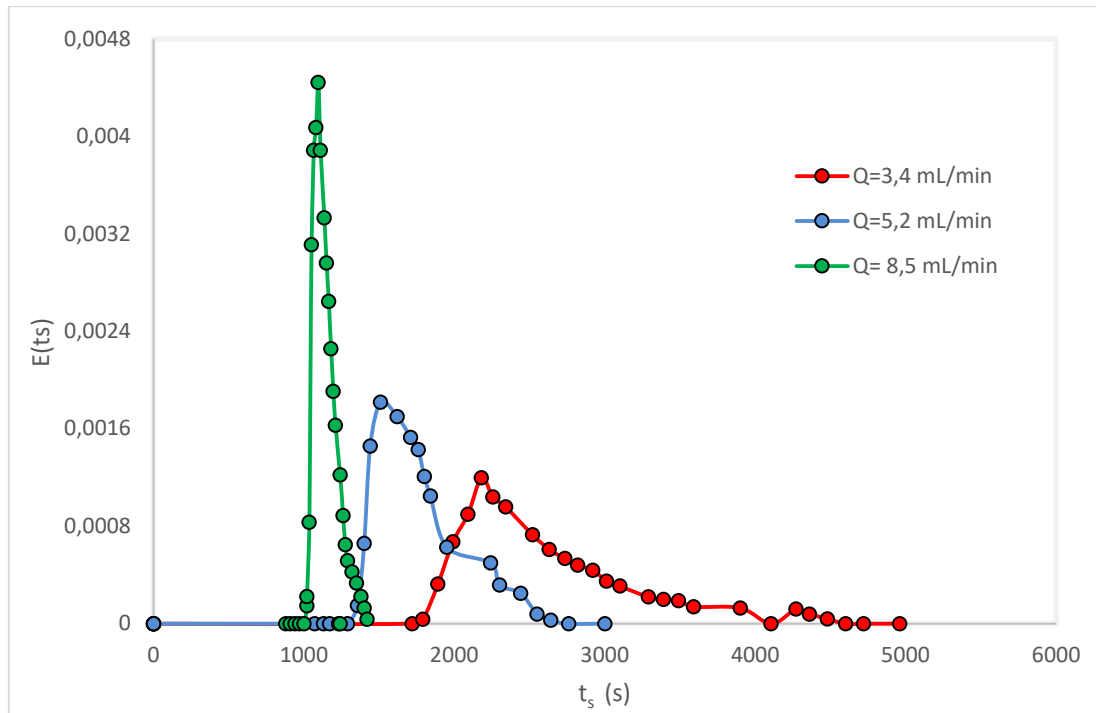


Figure III.2. Courbes de DTS obtenues pour le réacteur photocatalytique à différent débit. 3,4 ; 5,2 et 8,5mL/min. t_s en abscisse et $E(t_s)$ en ordonnée.

La figure représente la distribution du temps de séjour en fonction du temps montre que la DTS présente une allure gaussienne pour les trois valeurs de débits étudiés.

Comme on le voit sur la figure (III.3), un système réel présente un cas intermédiaire entre, d'une part la situation du mélangeur parfait, et d'autre part la situation de l'écoulement piston.

Le temps de séjour moyen \bar{t}_s et le temps de passage $\tau = V/Q$ calculé à partir du débit d'alimentation Q du système, peuvent être différents ; en particulier si tout le volume interne n'est pas réellement accessible au fluide.

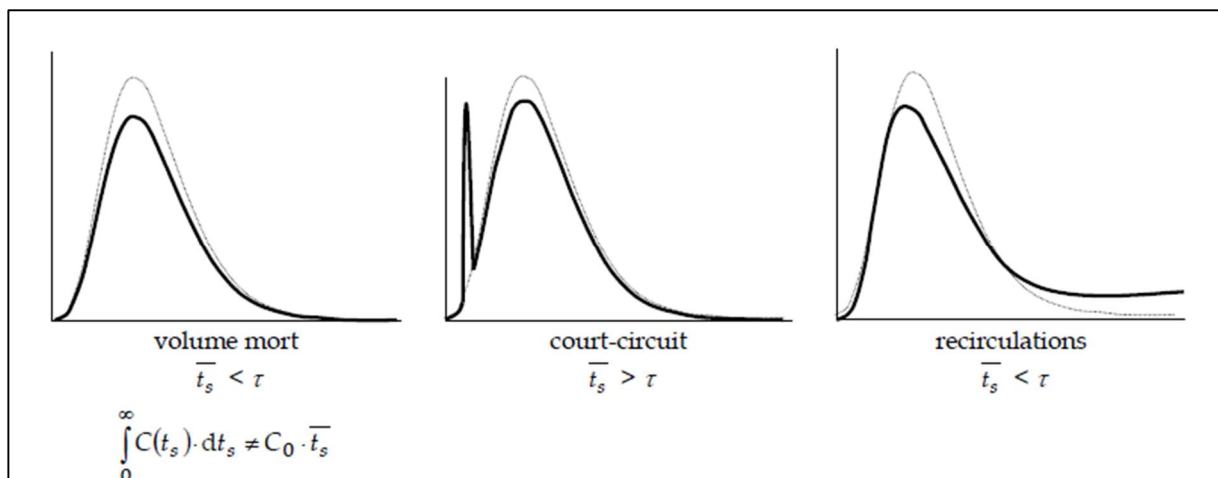


Figure III.3. Défauts d'écoulement dans un système quelconque

En l'absence de ces défauts d'écoulement, on a

$$E(ts) = \frac{C(ts)}{C_0 \tau} \quad (\text{eq.III.6})$$

La simple observation de la forme de la courbe E obtenue permet d'effectuer un diagnostic de l'écoulement.

En comparant les valeurs du temps de séjour moyen avec le temps de passage, on constate que plus le débit est élevé, plus le temps de séjour est faible.

Nous avons constaté que le temps de séjour moyen \bar{t}_s est inférieur au temps de passage τ pour tous les débits. Et en se référant aux courbes théoriques (fig III.3), on peut suggérer l'existence d'un volume stagnant ou mort.

III.2.2. Modélisation quantitative du flux

Les schémas d'écoulement dans un réacteur réel peuvent varier considérablement, la détermination du nombre de Peclet Pe et du coefficient de dispersion axiale Da servant à étudier l'écoulement.

À partir du tracé des courbes RTD expérimentales du calcul de la dimension moins Peclet Pe , on détermine le modèle hydrodynamique simple qui représente le mieux le réacteur étudié. Les valeurs du nombre de pecelet Pe et du coefficient de dispersion axiale Da sont indiquées dans le tableau (III.3).

Le nombre de pecelet est défini comme suit :

$$P_e = \frac{UL}{D_a} \quad (\text{eq.III.7})$$

Avec

$$U = \frac{Q}{S} \quad (\text{eq.III.8})$$

$$S = \frac{\pi d^2}{4} \quad (\text{eq.III.9})$$

Les moments de la DTS sont reliés au critère de Peclet, pour les grandes valeurs de celui-ci selon :

$$P_e = 2 * \left(\frac{\bar{t}_s}{\sigma}\right)^2 \quad (\text{eq.III.10})$$

Le coefficient de dispersion axiale D_a est

$$D_a = \frac{QL}{SPe} \quad (\text{eq.III.11})$$

Le nombre de Reynolds est donné par

$$Re = \frac{Ud\rho}{\mu} \quad (\text{eq.III.12})$$

On obtiendra alors les résultats représentés sur le tableau suivant :

Tableau III.3. Valeurs de Peclet (Pe) et D_a , Re

Q₀ (mL/min)	U (cm.min⁻¹)	\bar{t}_s (s)	σ (s)	Pe	J	D_a (cm².min⁻¹)	Re	Flux
3,4	0,0433	2783,8	759,67	7,33	3,66	434,89	0,13	Laminaire
5,2	0,0662	1723,8	410,58	8,40	4,20	580,67	0,22	Laminaire
8,5	0.1082	1142,8	226,85	10,08	5,04	791,00	0,36	Laminaire

Les paramètres hydrodynamiques reportés sur le tableau (III.3) permettent cependant de conclure que la valeur de Pe augmente avec l'augmentation du débit.

Ceci est attribué à une augmentation du coefficient de dispersion axiale à mesure que la vitesse augmente [28].

Un nombre infini de Réacteur continu parfaitement agité correspond à un écoulement piston tandis qu'un faible nombre de Réacteur continu parfaitement agité correspond à un écoulement de type parfaitement agité.

L'écoulement peut alors tendre vers une agitation parfaite et le modèle des nRCPA en série peut être théoriquement le plus approprié.

Le modèle à dispersion axiale et le modèle de cascade d RPA sont de natures différentes, en particulier la matière peut remonter le courant (diffusion) dans le cas « dispersion axiale » mais pas dans le cas « cascade de RPA ». Toutefois, à Pe et J élevés, ces modèles coïncident, comme on le remarque sur la figure III.4. On a alors :

$$Pe = 2 * J \quad (\text{eq.III.13})$$

Dans notre étude, les valeurs de Pe sont 7,33 ; 8,39 et 10,07 pour les débits 3,4 ; 5,2 et 8,5 mL/min respectivement, la forme serpentine induit une dispersion importante.

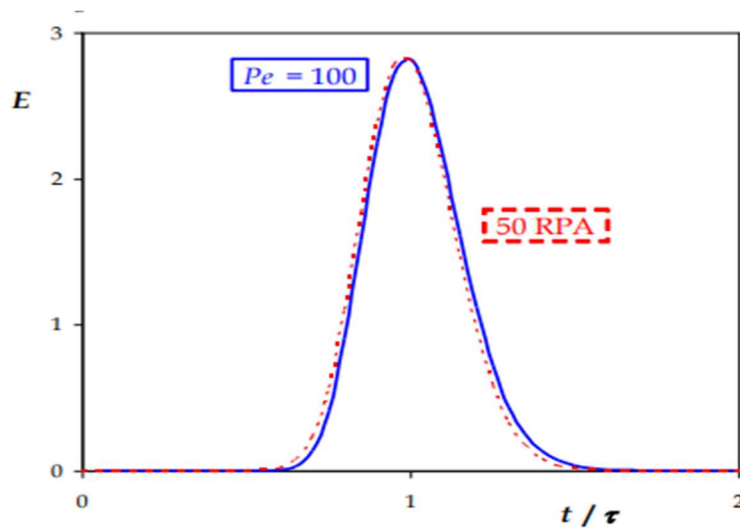


Figure III.4. Lien entre le modèle à dispersion axiale et le modèle de RPA

III.2.3. Modélisation de l'écoulement dans un réacteur

Nous avons choisi deux modèles simples à plusieurs paramètres pour simuler et modéliser notre photoréacteur réel. À savoir, modèle à piston-dispersion axiale, modèle de cascade de Réacteur parfaitement agité. Ils sont utilisés pour étudier les trois débits d'alimentations (3,4; 5,2 et 8,5 ml/min).

A partir des résultats obtenus et les courbes tracées, nous avons constaté que le réacteur serpentin a une caractéristique de piston avec une dispersion et un faible taux de volume mort. Toutes ces observations seront discutées dans l'étude suivante.

III.2.3.1. Modèle à dispersion axiale

La validité ou l'invalidité du modèle d'écoulement piston à dispersion axiale se fait sur la base de la comparaison des paramètres calculés par le modèle avec ceux du DTS expérimental.

La Figure (III.5) représente les tracés du modèle piston -dispersion axial avec les résultats expérimentaux pour les trois débits.

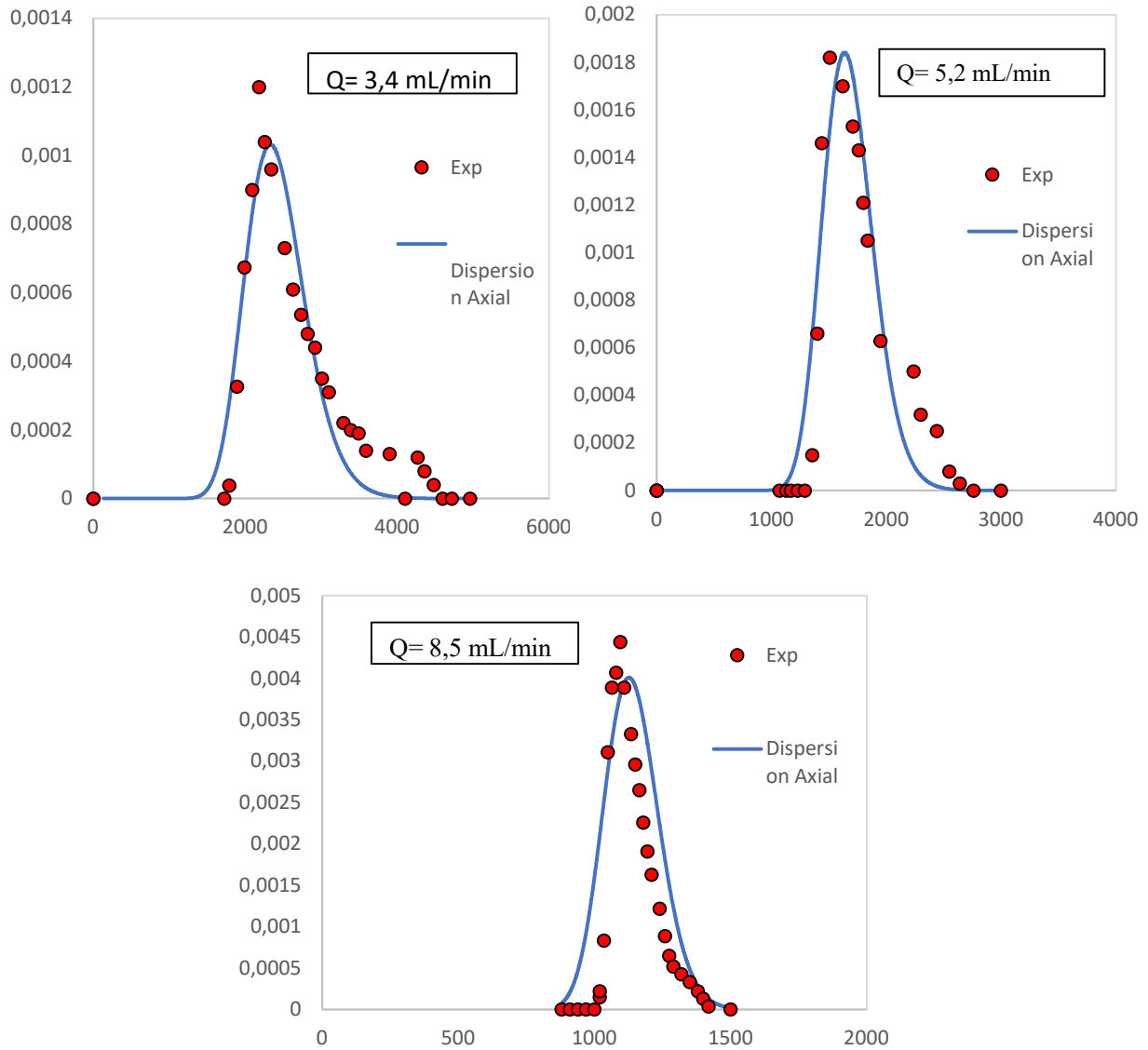


Figure III.5. Modèle du réacteur piston à dispersion axiale pour les trois débits 3,4mL/min ; 5,2mL/min et 8,5mL/min

Il est clair que d'après les résultats représentés dans le tableau (III.4), les coefficients de régression R^2 et R_{adj}^2 par le modèle testé sont en bon accord avec les valeurs expérimentales pour les trois débits. La valeur de \bar{t} reste toujours inférieure à celle du τ indiquant la présence d'un volume mort dont la présence est vérifiée par les calculs mathématique.

Le nombre de Peclet Pe calculé par le modèle varie de 74,02 ; 115,26 et 257,69 pour les valeurs de débits d'alimentation de 3,4 ; 5,2 et 8,5 mL/min, respectivement, plus le débit augmente plus le nombre de Pe augmente.

Ce qui signifie qu'on se rapproche de l'écoulement piston et indique une forte dispersion. On peut observer que le temps de séjour moyen du modèle testé est très proche du temps de séjour expérimental.

Tableau III.4. Paramètres calculés par le modèle à dispersion axiale

Débit (ml/min)	Pe	\bar{t}_s	R^2	R^2_{adj}
3,4	74,02	2362,32	0,896	0,892
5,2	115,26	1650,552	0,887	0,882
8,5	257,69	1131,109	0,600	0,586

III.2.3.2. Modèle de cascade de RPA

La Figure III.6 représente les tracés du modèle de cascade de RPA avec les résultats expérimentaux pour les trois débits étudiés.

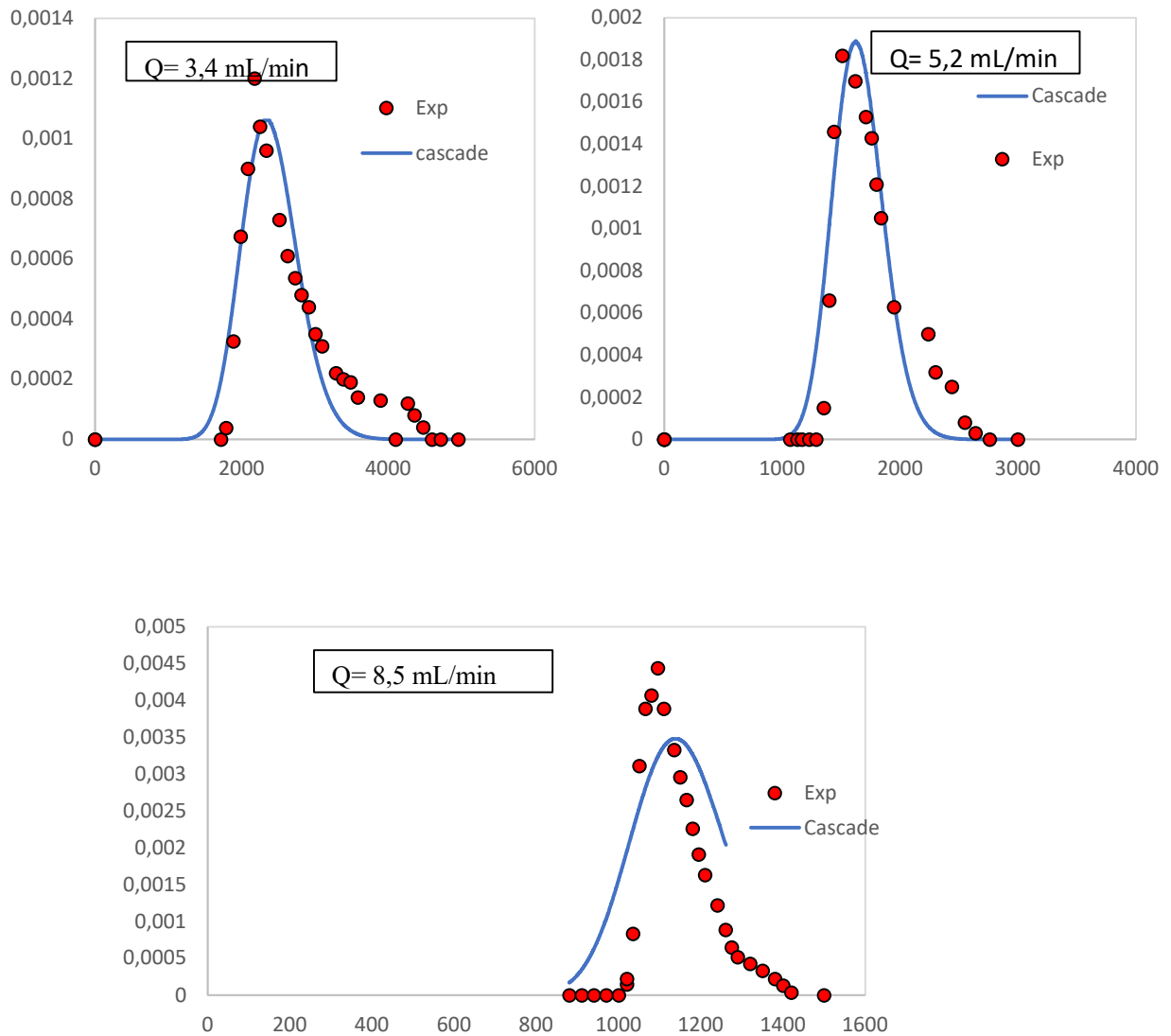


Figure III.6. Modèle du réacteur cascade de RPA pour les trois débits 3,4mL/min ; 5,2mL/min et 8,5mL/mi

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Paramètres calculés par le modèle à cascade

Débit (ml/min)	J	\bar{t}_s (s)	R^2	R^2_{adj}
3,4	40	2400	0,877	0,873
5,2	60	1650	0,867	0,861
8,5	100	1150	0,605	0,590

On peut conclure que, pour le photoréacteur étudié, la DTS est fortement influencée par le débit d'alimentation. Le temps de séjour relevé pour les trois débits étudiés varie de 46,39 ; 28,73 et 19,05 pour les débits d'alimentation de 3,4 ; 5,2 et 8,5 mL/min respectivement. Ceci semble que l'optimum pour avoir un t_s minimal se situe pour un débit d'alimentation faible. Alors, que les débits élevés semblent, au contraire perturbatrice à l'écoulement.

Cette partie nous a permis de déterminer les conditions optimales pour la suite des expériences d'application à la photodégradation, il est préférable de travailler avec le débit égal à 3,4 mL/min en position horizontale.

III.3. Photodégradation en mode dynamique

III.3.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

L'une des principales étapes de la dégradation photocatalytique est l'adsorption des différentes espèces à la surface du catalyseur [29]. Toutefois, nombreux travaux ont montré que l'efficacité de la photodégradation n'était pas uniquement liée aux phénomènes d'adsorption [30,31]. Néanmoins, l'adsorption des composés organiques sur le catalyseur accélérât sensiblement la dégradation, selon certains auteurs [32].

L'étude de l'adsorption du colorant DY9 passe inévitablement par la détermination du temps d'équilibre d'adsorption/désorption sur le catalyseur (TiO₂). D'une façon générale, lorsqu'un colorant est partiellement ionisé ou porteur de fonctions chargées, il faut considérer les interactions électrostatiques qui peuvent avoir lieu entre le TiO₂ et le colorant.

Le pH de la solution modifie la double couche électrique de l'interface du catalyseur, et par conséquent affecte le processus d'adsorption-désorption et la séparation des paires électron-trou photo générées à la surface des particules du semi-conducteur. En effet, selon le point de charge nulle (pzc) du TiO₂, la charge superficielle de ce dernier dépend du pH. Ainsi, la variation du pH de 2 à 9 s'est accompagnée d'une variation du potentiel zéta entre +31,5 mV en milieu acide et environ -51,0 mV en milieu basique. Le point isoélectrique des

nanoparticules de TiO_2 est de 6,7, [33]. En milieu acide ($\text{pH} < 6,7$), la charge de la surface du TiO_2 est positive, alors que pour des $\text{pH} > 6,7$, sa charge est négative, et ce selon les équilibres suivants (figure III.7) [34] :

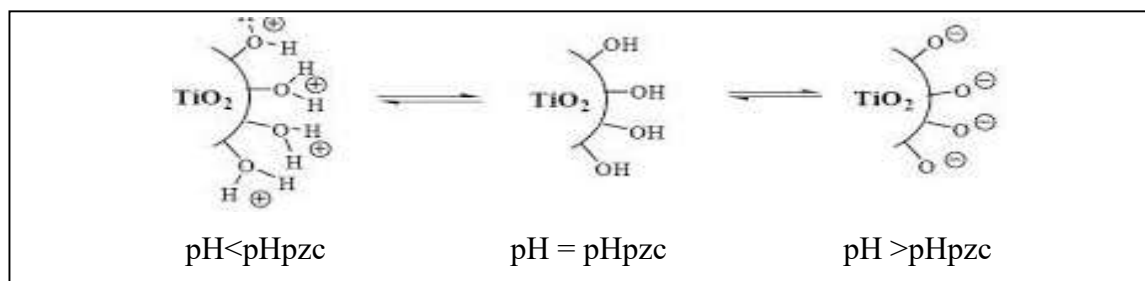
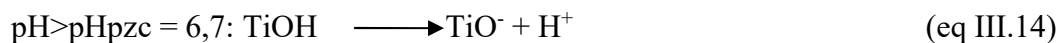
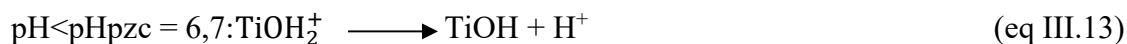


Figure III.7. Modification de la charge de surface du TiO_2 en fonction du pH .

Donc, à pH acide, une attraction électrostatique existe entre la surface de TiO_2 et la forme anionique du colorant DY9, chargé négativement [35]. En milieu basique, il y a une répulsion électrostatique entre le catalyseur, représenté par TiO^- et la forme anionique du colorant [36,37].

Globalement, un phénomène de chimisorption se produit entre les sulfonates ($\text{pka} = -2,8$) et le TiOH_2^+ à un $\text{pH}_{\text{pzc}} < 6,7$, il faut noter aussi que, les forces attractives et répulsives coulombiennes sont également impliquées, en particulier pour un $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$.

Toutes les cinétiques d'adsorption sont réalisées dans l'obscurité pendant une période de 120 minutes à pH acide de 4 et à la température de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Une masse de TiO_2 de 1 g est ajoutée à 100 mL des solutions du colorant dont les concentrations sont 25 ; 100 et 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Les courbes d'évolution de la quantité adsorbée de DY9 sur le catalyseur en fonction du temps sont présentées sur la figure (III.8).

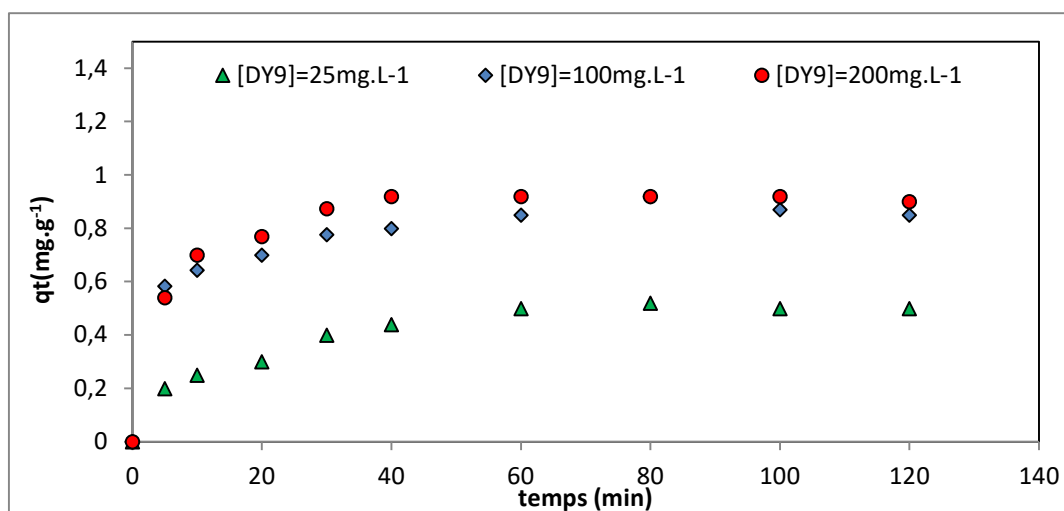


Figure III.8. Évolution de la quantité adsorbée de DY9 au cours du temps sur le TiO₂. (pH_{ajusté}= 4 ; dose de TiO₂= 1g. L⁻¹ et T= 25±2°C).

On constate d'après la figure (III.8) que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 40 minutes. La vitesse d'adsorption est rapide au début du processus, après 20 minutes de contact, elle devient moindre, pour en fin atteindre l'équilibre vers 40 minutes. Ceci peut être expliqué par la grande disponibilité des sites actifs libres du support, au début du contact, et qui ensuite devient moins nombreux au cours du temps. Pour la suite du travail, la solution est laissée à l'obscurité pendant 40 minutes pour s'assurer de l'établissement de l'équilibre adsorption-désorption.

III.3.2. Etude de la photodégradation en circuit fermé

La solution à traiter mélangée avec le catalyseur TiO₂ circulent en circuit fermé. La solution est aspirée à partir du réservoir d'alimentation, qui joue aussi le rôle du bac de réception, à l'aide d'une pompe péristaltique, puis envoyée dans le réacteur où elle est irradiée par une lampe, placée à son centre .

Un volume de 0,5 L d'une solution initiale de DY9 de concentration bien déterminée circule en boucle fermée à travers le réacteur photocatalytique et le réservoir d'alimentation/réception, à un débit Q réglée à l'aide de la pompe et maintenue au cours de l'opération.

L'agitation de la solution est assurée par un agitateur magnétique. Dans ce qui suit, nous avons examiné l'effet des différents paramètres susceptibles d'influencer la photodégradation du colorant DY9, à savoir la concentration initiale du DY9, la dose de semi-conducteur TiO₂.

III.3.2.1. Effet de la concentration initiale du DY9

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de la variation de la concentration initiale en colorant DY9 dans la gamme de 100-300 mg.L⁻¹ sur l'allure des cinétiques de dégradation. Tous les paramètres expérimentaux sont maintenus constants, le débit d'alimentation à 3,4 mL.min⁻¹, la dose de TiO₂ à 1 g.L⁻¹ et le pH_{ajusté}=4. Les cinétiques de dégradation sont représentées sur la figure (III.9).

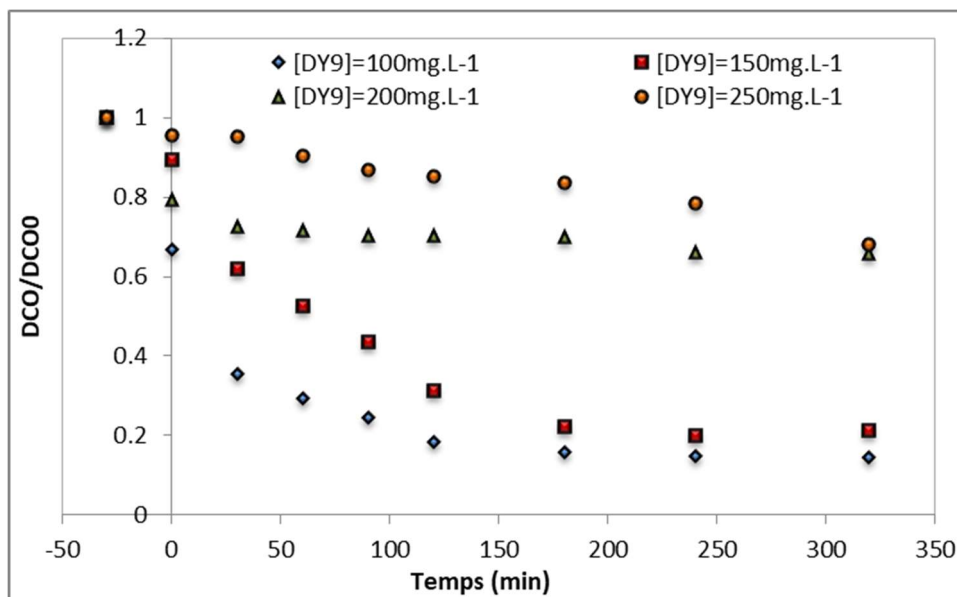


Figure III.9. Cinétique de dégradation du DY9 à différentes concentrations initiales

(La dose de TiO₂ = 1 g. L⁻¹ ; pH=4 ; débit= 3,4 mL.min⁻¹).

Il est constaté d'après la figure (III.9) que le taux de dégradation est inversement proportionnel avec l'accroissement de la concentration initiale. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que pour des concentrations initiales élevées, plusieurs couches de colorants peuvent s'adsorber sur la surface du photocatalyseur, ce qui rend l'accessibilité des photons au catalyseur plus difficile. Comme les photons atteignent difficilement la surface du photocatalyseur, la formation en surface des radicaux hydroxyyles HO[•], principal oxydant entrant dans la réaction de dégradation du colorant, diminue. Par conséquent, le taux de dégradation diminue. Une autre cause possible concernant la diminution du taux de dégradation du colorant, est attribuée à la compétition, pour l'occupation des sites actifs du photocatalyseur, pouvant exister entre les molécules du colorant et les intermédiaires formés, suite à la dégradation du polluant.

Les mêmes résultats sont rapportés dans la littérature [38,39]. Ils ont constaté que le taux de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant.

Une autre explication aussi possible de ce comportement est que la longueur du trajet des photons entrant dans la solution diminue avec l'augmentation de la concentration initiale.

Comme l'irradiation et la quantité de catalyseur sont constants, les radicaux HO^{*} formés sur la surface de TiO₂ sont également constants. Pour une concentration initiale de 100 mg.L⁻¹, le taux d'abattement après 320 minutes d'irradiation était presque total (94%). L'abattement pour une concentration initiale de 150, 200, et 250 mg.L⁻¹ n'était que de 79; 28 et 17 respectivement.

III.3.2.2. Effet de la dose de semi-conducteur TiO₂

Pour examiner l'effet de ce paramètre, nous avons fixé la concentration initiale en DY9 à 100 mg.L⁻¹ et le débit à 3,4 mL.min⁻¹. Les expériences sont effectuées pour des doses de TiO₂ de 0,5 ; 1 et 1,5 g.L⁻¹. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (III.10).

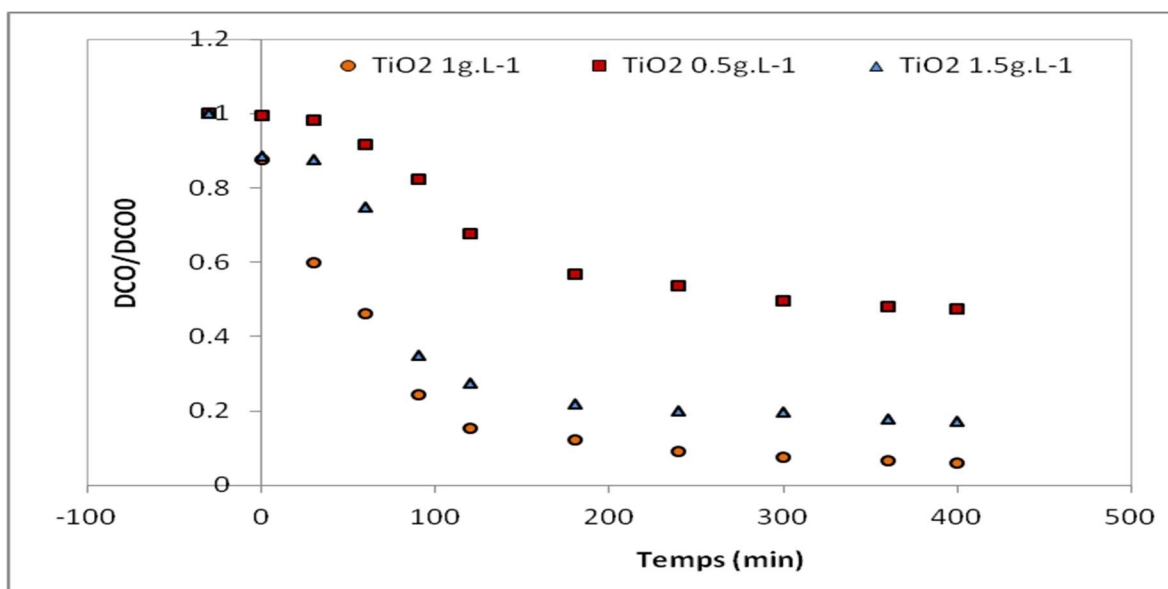


Figure III.10. Effet de la dose TiO₂ sur la dégradation du DY9

([DY9] = 100 mg.L⁻¹ ; pH=4 ; Q= 3,4 mL.min⁻¹)

Théoriquement l'augmentation du taux de dégradation avec l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles pour la réaction photocatalytique.

La figure (III.10) montre que les cinétiques de dégradation du DY9 pour les différentes doses présentent pratiquement les mêmes allures, cependant avec la dose de TiO₂ à 1 g.L⁻¹, on obtient un taux d'abattement de la DCO de 94 %, alors que pour une dose de 1,5 g.L⁻¹ en TiO₂, le taux d'abattement de la DCO est un peu plus faible, il est de 82 %, enfin pour une dose de 0,5 g.L⁻¹, la dégradation est encore plus faible avec un taux d'abattement de la DCO de seulement de 51% après 180 minutes d'irradiation.

Ces résultats montrent qu'une augmentation de la masse du photocatalyseur au-delà de la valeur relative à l'absorption totale de la lumière tend à diminuer la quantité irradiée, en masquant une partie de la surface, diminuant ainsi l'activité photocatalytique. M.H. Abdellah et al.,[40].

III.3.3. Modélisation de la cinétique de dégradation

En photocatalyse hétérogène généralement, l'expression cinétique de Langmuir-Hinshelwood est utilisée pour la modélisation des données expérimentales [41].

Dans le cadre de cette étude, nous avons appliqué ce modèle, et ce, en considérant les trois cas étudiés, la concentration initiale, la dose du catalyseur et le débit de l'alimentation.

La figure (III.11) présente les cinétiques de la réaction de dégradation du colorant DY9 en solution.

La pente de la régression linéaire est égale à la constante apparente du taux de premier ordre k_{app}

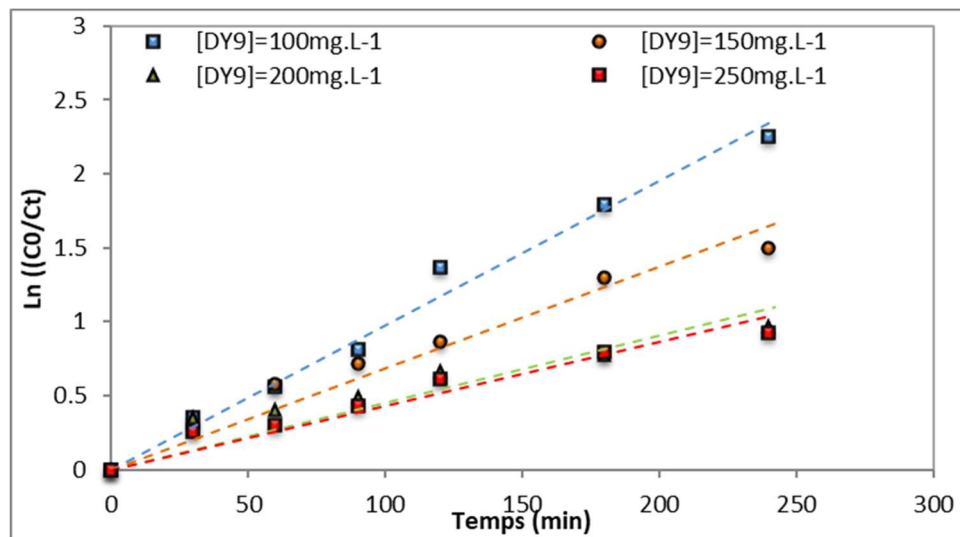


Figure III.11. Cinétique de premier ordre apparent de la photodégradation du DY9 $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps.

($[DY9]_0=100-250\text{mg.L}^{-1}$; dose de $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH}=4$; débit= $3,4 \text{ mL.min}^{-1}$)

La figure III.11 montre que les données expérimentales sont bien ajustées par le modèle de cinétique de premier ordre. Les coefficients de régression des droites obtenues varient entre 0,834 et 0,986, ce qui conforte la validité du modèle pour ce type de réacteur.

L'hypothèse de Langmuir Hinschelwood qui suppose une absence de compétition de l'adsorption des molécules à la surface du catalyseur est adaptée à nos résultats expérimentaux.

III.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu voir l'influence de la dispersion axiale sur le photoréacteur en serpentin. Les résultats de cette étude montrent, en accord avec la littérature, l'intérêt quasi-systématique d'avoir un écoulement proche de celui d'un réacteur piston. Les valeurs de coefficients de dispersion axiale calculées nous permettent également de montrer le caractère piston des réacteurs. Une augmentation du coefficient de dispersion axiale à mesure que la vitesse augmente.

Nous avons essayé dans cette étude de déterminer le fonctionnement optimal de notre réacteur photocatalytique en utilisant le catalyseur en suspension. Nous avons donc fait varier la concentration initiale en DY9, et la charge en dioxyde de titane. Le test photocatalytique présentant la meilleure performance aurait une charge de dioxyde de titane de 1 g.L^{-1} , le taux d'abattement du DY9 est de 94%. La cinétique de dégradation photocatalytique du colorant DY9, a montré que la vitesse de dégradation du colorant suit une cinétique de premier d'ordre et que le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrit de façon très satisfaisante la cinétique de dégradation de ce colorant azoïque. L'application du modèle a montré que la dégradation du DY9 s'est produite essentiellement en phase adsorbée faisant intervenir, pour une large part, les radicaux OH^{\bullet} formés à la surface du semi-conducteur.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la caractérisation d'un photoréacteur, dont l'objectif est l'étude hydrodynamique d'un photoréacteur en serpentín réalisé au laboratoire, afin d'identifier l'influence de la variation de débit de circulation.

Cette première partie aurait à définir le débit optimal pour le fonctionnement du photoréacteur afin de l'utiliser pour la photodégradation.

Le système est réalisé pour les débits de circulation de 3,4 ; 5,2 et 8,5 mL/min et en utilisant le bleu de méthylène 0,3 g/L comme traceur. Les résultats obtenus nous ont permis de vérifier différentes hypothèses :

- L'évolution temporelle de la concentration du traceur pour différents débits de la solution (3,4 ; 5,2 et 8,5 mL/min) est de la même forme à celles obtenues dans le cas de réacteurs idéaux à écoulement piston ce qui indique que le réacteur de type serpentín est proche d'un réacteur piston.
- Le temps de séjour moyen est inférieur au temps de passage ($\bar{t}_s < \tau$) pour tous les débits on peut suggérer l'existence d'un volume stagnant ou mort.
- Plus le nombre de RCPA est élevé plus l'écoulement est de type piston.

Les mesures DTS et la modélisation générale permettent d'identifier d'éventuelles anomalies dans le réacteur et de créer des modèles pour décrire le comportement du réacteur à différentes valeurs de débit. Il serait préférable de poursuivre cette recherche en examinant un autre ensemble de débit et d'autres facteurs.

Pour ce réacteur réalisé et testé au laboratoire il est préférable de travailler avec le débit égal à 3,4 mL/min en position horizontale.

La dégradation photocatalytique présentant la meilleure performance aurait une charge de dioxyde de titane de 1 g.L⁻¹ et un débit de circulation équivalent à 3,4 mL.min⁻¹ une, le taux d'abattement du DY9 à la fin du temps d'irradiation serait de 94%. La cinétique de dégradation photocatalytique du colorant DY9, a montré que la vitesse de dégradation du colorant suit une cinétique d'ordre 1 et que le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrit de façon très satisfaisante la cinétique de dégradation de ce colorant azoïque. L'application du modèle a montré que l'oxydation du DY9 s'est produite essentiellement en phase adsorbée faisant intervenir, pour une large part, les radicaux OH[•] formés à la surface du semi-conducteur.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] R. Ahmad et al. Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste. *J. Environ. Manag.* 2010.
- [2] N.M. Mahmoodi *et al.* Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor *J. Colloid Interface Sci.* 2006.
- [3] J.A.Khan, M.Sayed, S.Khan, N.S.Shah, D.D.Dionysiou, G.Boczka. *Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Contaminants of Emerging Concern* Elsevier Inc. 2019.
- [4] R. Javaid, and U.Y. Qazi, "Catalytic Oxidation Process for the Degradation of Synthetic Dyes: An Overview". *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 16, 2066. 2019; doi:10.3390/ijerph16112066.
- [5] K.Eilian, *Aide-Mémoire Génie Chimique*, Paris, Dunod, 2^{ème} édition, 2005, page 457.
- [6] P.Trambouze et Jean-Paul EUZEN, "Les réacteurs chimiques", Ed. Technip, Paris, 2002.
- [7] Y. Wang, M. Brannock, G. Leslie, Diagnosis of membrane bioreactor performance through residence time distribution measurements - a preliminary study, *Desalination* 236 ; 120–126. 2009.
- [8] P.V. Danckwerts, Continuous flow systems: Distribution of residence times. *Chemical Engineering Science* Volume 2, Pages 1-13. 1953. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(53\)80001-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(53)80001-1)
- [9] J.Villiermaux, *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*, livre. : École de Nancy Paris etc. : Tec & doc; DL 1993.
- [10] A. Kerstin, D.Moxey, A.Loazar, A.Marc, D. Barkley, B.Hof; The onset of turbulence in pipe flow. *Science*, 333(6039): p. 192-196. 2011.
- [11] V.V.Ranade. *Computational flow modeling for chemical reactor engineering*. Academic Press, San Diego, CA, USA, xiii + 452 pages. 2002. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450800222>
- [12] C. Laetitia, A.Chamayou, P.Cognet, M.Debacq, É.Schaer, et al.. "Génie de la réaction chimique & Évaluation économique des procédés", Cnam Paris, France. 2022. ffc1-01487790v3f.

Références bibliographiques

- [13] M.A. Barakat. Adsorption and photodegradation of Procion yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO₂ suspension. *Journal of Hydro-environment Research*. 5, 137–142. 2011.<https://doi.org/10.1016/j.jher.2010.03.002>.
- [14] G. V.Buxton, C. L.Greenstock, W. P.Helman, A. B.Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyle radicals (HO[•] /O[•]) in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*. 17,513-886. 1988.
- [15] E.Neyens, J.Baeyens, “A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced 2 oxidation technique“. *Journal of Hazardous Materials*. 98, 33-50. 2003.DOI:[10.1016/s0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/s0304-3894(02)00282-0).
- [16] YH. Chiu, TF. M. Chang,CY.Chen, M. Sone and YJ.Hsu, “Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using HeterostructurePhotocatalysts. Review“. *Catalysts*, 9, 430;2019; doi:10.3390/catal9050430.
- [17] I.K.Konstantinou, T.A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. *AppliedCatalysis B Environmental* .49, 1–4.2004.
DOI: [10.1016/j.apcatb.2003.11.010](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010)
- [18] X. Li , J. Xie , C. Jiang , J. Yu , P. Zhang, Review on design and evaluation of environmental photo catalysts.*Frontiers. Environmental. Science. Engineering*.12 (5): 14 2018. <https://doi.org/10.1007/s11783-018-1076-1>.
- [19] X.Z. Ding, X.H. Liu, Grain size dependence of anatase-to-rutile structural transformation in gel-derived nanocrystallinetitania powder. *Journal of Materials Science Letters*. 15, 1789–1791.1996.
- [20] F.E. Osterloh, Photo catalysis versus photosynthesis: A sensitivity analysis of devices for solar energy conversion and chemical transformations. *Acs Energy Letters*, 2(2): 445–453.2017.<https://doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00665>.
- [21] A. Kumar, G. Pandey, A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials. *Material Science & Engineering International Journal*. Vol, 1(3):106-114. 2017. DOI: [10.15406/mseij.2017.01.00018](https://doi.org/10.15406/mseij.2017.01.00018).
- [22] S-M. Lee , Y-G. Kim and Il-H.Cho .Treatment of Dyeing Wastewater by TiO₂/H₂O₂/UV Process: Experimental Design Approach for Evaluating Total Organic Carbon (TOC) Removal Efficiency“, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 40:2, 423-436, 2005.DOI: 10.1081/ESE-200045639.
- [23] K.Macounová, H.Krysová, J.Ludvík and J.Jirkovsky, “Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solutions of Q-TiO₂ particles“. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 156 (1-3), 273-282. 2003.DOI: [10.1016/S1010-6030\(02\)00091-6](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00091-6)
-

Références bibliographiques

- [24] T.K. Sengupta, M.F. Kabir, A.K. Ray, A .T. Vortex, Photocatalytic Reactor for Water Purification. *Industrial & Engineering Chemistry*. 40. 5268–5281.2001. <https://doi.org/10.1021/ie001120j>.
- [25] C.Pelekani, V.L. Snoeyink. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution, *Carbon* 38 1423–1436.2000.
- [26] M. K. Hossain et al, Influence of natural dye adsorption on the structural, morphological and optical properties of TiO₂ based photoanode of dye-sensitized solar cell. *Materials Science-Poland*, 36(1), pp.93-101.2018 / DOI: 10.1515/msp-2017-009.
- [27] A.KayodeCoker. Modeling of chemical kinetics and reactor design, Edit Gulf Professional Publishing. Lecturer and Consultant, AKC Technology. Boston Oxford.2001.
- [28] K.AbouHweij, F.Azizi, Hydrodynamics and residence time distribution of liquid flow in tubular reactors equipped with screen-type static mixers. *ChemEng J* 2015;279:948–63. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.100>.
- [29] J.Zhao, M.Milanova, M.M.C.G. Warmoeskerken, and V. Dutschk, Surface Modification of TiO₂ Nanoparticles with Silane Coupling Agents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 413, 273-279, 2012.
- [30] H. Zhao, S.Xu, J.Zhong, X.Bao, Kinetic study on the photo-catalytic degradation of pyridine in TiO₂ suspension systems, *Catalysis Today*. 93-95 , 857-861. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.086>
- [31] W.Z. Tang, H. An, UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, *Chemosphere* 31, 4158–4170, 1995.
- [32] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, J.M. Herrmann, Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications, *Applied Catalysis B: Environmental*. 46 (2) . 319–332. 2003.
- [33] I.K.Konstantinou, T.A Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations—A review, *Appl. Applied Catalysis B: Environmental*. 49, 1–14. 2004.
- [34] J. Chen, M. Lui, L. Zhang, J. Zhang, L. Jin, Application of nano-TiO₂ towards polluted water treatment combined with electro-photochemical method. *Water Research* , 37: 3815-3820, 2003.
- [35] M .Saqib, M.Muneer, TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes Pigments*, 56: 37-49, 2003.
-

Références bibliographiques

- [36] M.A .Behnajady, N. Modirshahla, H .Fathi, Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H₂O₂ processes, *Journal of Hazardous Materials*, B136, 816–821, 2006.
- [37] M. Muruganandham, , N. Shobana, , and M.Swaminathan, , Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of reactive yellow 14 azo dye in aqueous TiO₂, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* , 246, 154–161, 2006.
- [38] H. Anwer, A. Mahmood, J. Lee, K.H. Kim, J.W. Park, and A. C. K. Yip. Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: Opportunities and challenges. *NanoResearch*. vol 12, pages955–972.2019. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2287-0>
- [39] CC Wong, W. Chu, The direct photolysis and photocatalytic degradation ofalachlor at different TiO₂. *Chemosphere*; 50:981e7.2003.
- [40] C.S. Lu, F.D. Mai, C.W. Wu , R.J. Wu , C.C. Chen, Titanium dioxide-mediated photocatalytic degradation of Acridine Orange in aqueous suspensions under UV irradiation. *Dyes and Pigments* 76 . 706e713. 2008.
- [41] D. E.Kritikos, N. P.Xekoukoulotakis, E.Psillakis, , and D.Mantzavinos, Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation, *Water Research* , 41, 2236–2246. 2007.