

Université de Mons

Faculté polytechnique de Mons



Conception d'un procédé photocatalytique
d'élimination de micropolluants organiques
persistants (MOPs) en vue de l'application de
potabilisation des eaux naturelles

Julien Gervasi

En vue de la défense de thèse publique défendue le 19 janvier 2018 pour
l'obtention du diplôme de docteur en sciences de l'ingénieur et technologie

Jury

Prof. Marjorie Olivier, Université de Mons, Présidente

Prof. André Decroly, Université de Mons, Secrétaire

Prof. Benoît Heinrichs, Université de Liège

Prof. Valérie Héquet, IMT Atlantique (France)

Prof. Dominique Wolbert, ENSCRennes (France)

Prof. Anne-Lise Hantson, Université de Mons, Promotrice

Prof. Diane Thomas, Université de Mons, Promotrice

Résumé

L'activité anthropique excessive se répercute aujourd'hui sur notre santé et notamment au travers de la micropollution des eaux naturelles par des pesticides, des cosmétiques, des produits pharmaceutiques et d'hygiène personnelle. Ces produits organiques persistants et potentiellement toxiques se retrouvent via une migration plus ou moins longue dans les eaux de surface et souterraines à l'état de traces ($\mu\text{g.L}^{-1}$). En région wallonne, l'eau de distribution provient à 80 % des eaux souterraines qui sont impactées par cette problématique. Malgré les procédés de potabilisation avant distribution, ces micropolluants organiques persistants (MOPs) passent au travers de ces traitements et constituent ainsi un risque croissant pour la santé.

Cette thèse s'intéresse à la mise en œuvre d'un traitement innovant faisant partie de la famille des procédés d'oxydation avancée : la dégradation photocatalytique hétérogène supportée. Le principe repose sur l'activation de TiO_2 par un rayonnement suffisamment énergétique (UVC) qui aboutit à la production d'espèces réactives oxydantes capables de dégrader la matière organique. Cette idée de combinaison rayonnement UVC/photocatalyseur ouvre les portes à une adaptation innovante d'unités de stérilisation UVC d'ores et déjà commercialisées à différentes échelles.

Pour en tester la faisabilité, différentes étapes clés ont été menées au cours de la thèse. Tout d'abord, une sélection de trois polluants cibles a été effectuée sur base d'une recherche bibliographique et d'essais toxicologiques. Différentes formulations photocatalytiques d'intérêt déposées sur un support en verre, ont été caractérisées quant à leur état de surface, leurs performances d'adsorption et de photodégradation catalytique des polluants cibles et comparées à la dégradation par photolyse.

Après la sélection d'une formulation photocatalytique efficace, une installation laboratoire a été conçue en s'inspirant d'une unité de stérilisation domestique. Les performances d'abattement ont été caractérisées sur deux aspects : la disparition des pesticides et leur minéralisation, image plus fiable de la détoxification de l'eau. Différents paramètres opératoires ont été étudiés tels que la puissance lumineuse,

l'effet de matrice, etc., pour mieux cerner les faiblesses du procédé mais aussi les améliorations de performances qu'il est possible d'atteindre.

La dernière partie de cette recherche s'est tournée vers le développement d'un outil de simulation capable tout d'abord de déterminer les paramètres cinétiques de photodégradation catalytique, puis de les utiliser dans un dimensionnement d'unités en vue de deux applications, l'une à l'échelle du particulier et l'autre à l'échelle d'une station de potabilisation. Une démarche raisonnée a permis de construire progressivement un modèle du dispositif expérimental réactionnel (logiciel Matlab/Simulink®). Sur base de résultats expérimentaux menés dans des conditions les plus représentatives possibles, les calculs de dimensionnement ont conduit à des volumes de photoréacteur démontrant le potentiel de la dégradation photocatalytique comme traitement complémentaire dans les stations de potabilisation.

Table des matières

Contexte et structure de la thèse.....	1
Chapitre 1 Sélection des xénobiotiques	7
1.1 Introduction	7
1.2 Description de la stratégie appliquée à la sélection de 20 xénobiotiques	7
1.3 Essais toxicologiques et sélection des MOPs d'intérêt.....	11
1.4 Domaines d'utilisation, propriétés physicochimiques, stabilité et voies de dégradation naturelles des 3 composés clefs	13
1.4.1 Atrazine	13
1.4.2 Bentazone.....	17
1.4.3 Isoproturon	19
1.5 Conclusion.....	21
Chapitre 2 Généralités sur les procédés d'oxydation avancée (POA).....	23
2.1 Introduction	23
2.2 Mécanismes de dégradation de la matière organique	24
2.3 Classification des procédés	27
2.4 Différences entre POA en phase homogène et en phase hétérogène .	28
2.4.1 Phase homogène.....	28
2.4.2 Phase hétérogène.....	30
2.4.3 Sélection de la photocatalyse hétérogène	33
2.5 Conclusion.....	34

Chapitre 3	Mise en œuvre de la photocatalyse hétérogène dans le traitement de l'eau	35
3.1	Introduction	35
3.2	Fondements théoriques.....	35
3.2.1	Activation du semi-conducteur	35
3.2.2	Mécanismes généraux	38
3.2.3	Application des mécanismes au traitement de l'eau	39
3.3	Le TiO ₂ comme photocatalyseur.....	41
3.3.1	Formes cristallographiques	41
3.3.2	Le dioxyde de titane supporté et sa fonctionnalisation.....	44
3.4	Conclusion.....	45
Chapitre 4	Mécanismes & modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique hétérogène	47
4.1	Introduction	47
4.2	Modèles réactionnels généraux	48
4.3	Théorie de Langmuir-Hinshelwood	49
4.4	Théorie de Eley-Rideal.....	51
4.5	Développement approfondi des modèles généraux	53
4.6	Photocatalyse des molécules cibles.....	59
4.6.1	Ordre de grandeur des constantes cinétiques attendues pour les composés cibles	59
4.6.2	Sous-produits et schémas réactionnels.....	60
4.7	Conclusion.....	64
Chapitre 5	Etude bibliographique de l'effet de paramètres opératoires sur la photocatalyse hétérogène	65
5.1	Introduction	65
5.2	Influence de la concentration/épaisseur du dépôt de photocatalyseur	65
5.3	Influence de la concentration initiale en composé organique	68
5.4	Influence du pH.....	69
5.5	Influence de la température	71

5.6	Influence d'éléments interférents	72
5.7	Influence des oxydants/accepteurs d'électrons	74
5.8	Conclusion.....	76
Chapitre 6	Conception du photoréacteur de laboratoire	77
6.1	Introduction	77
6.2	Considérations de design.....	77
6.3	Conclusion.....	81
Chapitre 7	Matériels et méthodes	83
7.1	Introduction	83
7.2	Préparation des solutions de pesticides de travail.....	83
7.3	Outils analytiques.....	84
7.3.1	La chromatographie liquide à haute performance couplée à un détecteur PhotoDiode Array (PDA)	85
7.3.2	La chromatographie ionique couplée à un détecteur conductimétrique	86
7.3.3	Le COTmètre	88
7.4	Les substrats photocatalytiques.....	90
7.4.1	Les formulations photocatalytiques d'intérêt et les techniques d'application.....	90
7.4.2	Les caractéristiques géométriques des supports	95
7.5	Conclusion.....	96
Chapitre 8	Supports photocatalytiques : caractérisation de l'état de surface et propriétés adsorbantes.....	97
8.1	Introduction	97
8.2	Analyses au microscope électronique à balayage (MEB).....	98
8.2.1	Microscope électronique à balayage et préparation des échantillons.....	98
8.2.2	Résultats et discussion des analyses MEB (SEI et EDS).....	98
8.3	Analyse au microscope optique et profilométrie 3D	100
8.3.1	Microscope optique 3D	100

8.3.2	Résultats et discussion des analyses optiques et de profilométrie	101
8.4	Profilométrie 2D.....	102
8.4.1	Microrugosimètre.....	102
8.4.2	Résultats et discussion des analyses de rugosimétrie	103
8.5	Analyse BET (Brunauer-Emmett-Teller).....	104
8.5.1	Dispositif expérimental et substrat.....	104
8.5.2	Résultats et discussion des analyses BET	104
8.6	Tenue mécanique des dépôts photocatalytiques	106
8.6.1	Dispositifs expérimentaux et procédure de caractérisation de la tenue mécanique des revêtements photocatalytiques	107
8.6.2	Résultats et discussions des essais de tenue mécanique	109
8.7	Pouvoir adsorbant des supports photocatalytiques	110
8.7.1	Dispositif expérimental et procédure de caractérisation du pouvoir adsorbant des revêtements photocatalytiques	111
8.7.2	Résultats et discussions des essais d'adsorption.....	112
8.8	Conclusion.....	114
Chapitre 9 Dégradation photocatalytique des pesticides et sélection d'une formulation photocatalytique		117
9.1	Introduction	117
9.2	Dispositif expérimental préliminaire et procédure de photocatalyse	118
9.2.1	Dispositif expérimental	118
9.2.2	Procédure expérimentale.....	120
9.3	Détermination de paramètres cinétiques clés.....	121
9.4	Identification du modèle cinétique relatif à chaque pesticide.....	124
9.4.1	Photolyse	124
9.4.2	Photocatalyse	125
9.5	Prétraitement et réutilisation des substrats photocatalytiques	126
9.6	Photolyse et photocatalyse UVC de chaque pesticide séparé avec les formulations REF et CA	128
9.6.1	Résultats et discussions.....	129

9.7	Comparaison des performances de photocatalyse UVC avec les formulations CA+ et TIPT	131
9.7.1	Résultats et discussions	132
9.8	Photocatalyse UVC des pesticides en mélange, avec la formulation photocatalytique REF	133
9.8.1	Résultats et discussions	134
9.9	Photocatalyse UVC avec différentes masses de photocatalyseur supporté REF	136
9.9.1	Résultats et discussions	136
9.10	Photocatalyse UVA avec la formulation REF	137
9.10.1	Résultats et discussions	138
9.11	Conclusion.....	139
Chapitre 10 Etude de la photocatalyse des pesticides dans le photoréacteur de laboratoire.....		141
10.1	Introduction	141
10.2	Description du photoréacteur de laboratoire et de la procédure expérimentale.....	142
10.2.1	Photoreacteur de laboratoire	142
10.2.2	Procédure expérimentale et traitement des supports.....	146
10.3	Détermination des performances du photoreacteur	147
10.4	Photolyse et photocatalyse des pesticides	148
10.4.1	Photolyse et photocatalyse de chaque pesticide (séparé).....	148
10.4.2	Photocatalyse d'un <u>mélange</u> de pesticides.....	151
10.4.3	Conclusion	154
10.5	Etude de l'impact de paramètres opératoires sur les performances de photodégradation	155
10.5.1	Effet des paramètres opératoires sur la photocatalyse de l'isoproturon	156
10.5.2	Effet des paramètres opératoires sur la photocatalyse d'une solution de pesticides.....	162
10.6	Conclusion.....	167

Chapitre 11 Développement d'un outil de simulation et évaluation d'un dimensionnement	169
11.1 Introduction	169
11.2 Outil de simulation et construction du modèle	170
11.3 Caractérisation et validation du modèle par essai de traçage	171
11.4 Identification des paramètres cinétiques	173
11.4.1 Méthode d'identification des paramètres cinétiques	173
11.4.2 Identification des paramètres cinétiques des essais de photocatalyse UVC en mélange	173
11.5 Sélection d'un design de photoréacteur et dimensionnement d'applications visées	175
11.6 Dimensionnement des installations.....	176
11.6.1 Objectifs de performances et hypothèses de travail.....	176
11.6.2 Photoréacteur TP fonctionnant en continu.....	176
11.6.3 Photoréacteur TP avec recirculation dans un réservoir	178
11.7 Conclusion.....	179
Conclusions et perspectives.....	181
Bibliographie	185

Liste des annexes

Annexe A	Liste de polluants organiques présents dans les eaux de surface de l'UE	209
Annexe B	Liste de polluants organiques présents dans les eaux souterraines de l'UE	211
Annexe C	Mémo de l'étude menée sur la Meuse par le laboratoire « Het laboratorium ».....	213
Annexe D	Procédés d'oxydation avancée en phase homogène	221
Annexe E	Applications de quelques POAs au cas du phénol	241
Annexe F	Procédés d'oxydation hétérogènes.....	243
Annexe G	Voie de dégradation photocatalytique de l'isoproturon.....	246
Annexe H	Schéma détaillé du photoréacteur de laboratoire	247
Annexe I	Protocole des essais de traçage en vue de la caractérisation hydrodynamique du photoréacteur de laboratoire	249
Annexe J	Modélisation mathématique de l'installation laboratoire.....	251

Liste des figures

Figure 1 : Evolution de la consommation mondiale en eau.....	1
Figure 2 : Fréquence de détection et concentration des pesticides dans les eaux souterraines de la Belgique en région wallonne (Chalon <i>et al.</i> (2007))	2
Figure 3 : Evolution de la présence des principaux pesticides dans les eaux souterraines potabilisables en région wallonne (Chalon <i>et al.</i> (2007))	2
Figure 4 : Voies de transfert des micropollutants provenant de différents domaines d'activités vers les récepteurs, les eaux de surface et souterraines (Lapworth <i>et al.</i> (2012)).....	4
Figure 5 : Processus normal de maturation d'ovocytes de souris sans leur follicule	12
Figure 6 : Processus modifié de maturation d'ovocytes de souris sans leur follicule en présence de resvératrol (200 µM)	12
Figure 7 : Voies de contamination générales des eaux de surface et souterraines par les pesticides (Ramade (2012)).....	15
Figure 8 : Voie de dégradation de l'atrazine par photolyse selon Gawlik (1999)	16
Figure 9 : Sous-produits de photolyse de la bentazone identifiés par Eyheraguibel <i>et al.</i> (2009)	19
Figure 10 : Schéma de dégradation microbienne de l'isoproturon dans les sols agricoles selon Sørensen <i>et al.</i> (2003)	21
Figure 11 : Principales technologies de traitement des micropolluants organiques persistants.....	23
Figure 12 : Mécanismes d'oxydation du phénol par le radical hydroxyle (Morales-Roque <i>et al.</i> (2009))	26
Figure 13 : Mécanisme d'oxydation du méthanol	26
Figure 14 : Classification des différents procédés d'oxydation avancée (POA) (Inspiré de Poyatos <i>et al.</i> (2010)).....	28

Figure 15 : Structure des bandes d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un conducteur.....	36
Figure 16 : Position des bandes de conduction et de valence de quelques semi-conducteurs plongés dans un électrolyte aqueux à pH= 1 (Guillard <i>et al.</i> (2011))	36
Figure 17 : Domaines spectraux d'un rayonnement électromagnétique (Guillard <i>et al.</i> (2011)).....	37
Figure 18 : Répartition énergétique du spectre solaire	38
Figure 19: Bandes d'énergie, activation d'une particule sphérique de TiO ₂ et réactions d'oxydoréduction (Herrmann (1999))	39
Figure 20 : Principe de la photocatalyse appliqué au traitement de l'eau (Guillard <i>et al.</i> (2011)).....	40
Figure 21 : Structures cristallographiques du TiO ₂ : (a) anatase, (b) brookite et (c) rutile	42
Figure 22 : Comparaison du processus de recombinaison de la paire e ⁻ /h ⁺ pour la forme anatase et rutile	43
Figure 23 : Evolution de la constante cinétique du pseudo-premier ordre en fonction de la concentration en TiO ₂ dans le film (Takeda <i>et al.</i> (1998))	45
Figure 24 : (a) Variation de K _{adsapp} en fonction de l'intensité lumineuse (I _r = 1≡ 6,4.10 ¹⁵ photons.cm ⁻² .s ⁻¹) pour un dépôt de TiO ₂ (0,102 mg.cm ⁻² , 120 cm ²) ; (b) Variation k _{LH} en fonction de l'intensité lumineuse (I _r = 1≡ 6,4.10 ¹⁵ photons.cm ⁻² .s ⁻¹) pour un dépôt de TiO ₂ (0,102 mg.cm ⁻² , 120 cm ²) (Mills <i>et al.</i> (2006))	53
Figure 25 : (a) Variation de K _{adsapp} en fonction de l'intensité lumineuse (I _r = 1≡ 6,4.10 ¹⁵ photons.cm ⁻² .s ⁻¹) pour une suspension de TiO ₂ (0,5 g.dm ⁻³ ; 100 dm ³) ; (b) Variation de k _{LH} en fonction de l'intensité lumineuse (I _r = 1≡ 6,4.10 ¹⁵ photons.cm ⁻² .s ⁻¹) pour une suspension de TiO ₂ (0,5 g.dm ⁻³ ; 100 dm ³) (Mills <i>et al.</i> (2006))...54	54
Figure 26 : Voies de dégradation de l'atrazine par photolyse à 254 nm (I), photocatalyse avec charbon actif (II) et sans (III) (Jain <i>et al.</i> (2009))	62
Figure 27 : Voies possibles pour la dégradation photocatalytique de la bentazone en présence de TiO ₂ (Mir <i>et al.</i> (2013))	63
Figure 28 :Voies de photocatalyse de l'isoproturon, proposées par Phanikrishna Sharma <i>et al.</i> (2008).....	64
Figure 29 : Evolution de la vitesse initiale de photodégradation de l'isoproturon en fonction de la concentration en TiO ₂ (Verma <i>et al.</i> (2013)).....	66
Figure 30 : Evolution de la constante cinétique de photodégradation du 1, 3, 5,7-tétraméthyl-cyclotétrasiloxane en fonction de l'épaisseur de film photocatalytique.	

courbe a : Illumination directe du photocatalyseur, courbe b : Illumination à travers le substrat en quartz (Tada & Tanaka (1997))	67
Figure 31 : Schéma représentatif des phénomènes limitant l'activité photocatalytique des couches de TiO ₂ : (a) augmentation de l'absorption de la lumière, (b) La distance de diffusion des porteurs de charge (Eufinger <i>et al.</i> (2009))	67
Figure 32: Evolution de la vitesse de photocatalyse en fonction de la concentration initiale.....	68
Figure 33 : Vitesse de photodégradation du phosphamidon en fonction de la concentration initiale (Rabindranathan <i>et al.</i> (2003)).....	69
Figure 34 : Réaction de protonation de l'atrazine (Vermeulen <i>et al.</i> (1982))	70
Figure 35 : Domaine de pH favorable à une adsorption suivant 4 cas : (a) dissociation positive/neutre et pK _a < P _{ZC} , (b) dissociation positive/neutre et pK _a > P _{ZC} , (c) dissociation neutre/négative et pK _a < P _{ZC} , (d) dissociation neutre/négative et pK _a > P _{ZC}	70
Figure 36: Effet de la température sur la cinétique de photocatalyse (Herrmann (2010)).....	72
Figure 37 : Les principaux types de photoréacteurs utilisés dans le traitement de l'eau : (a) Photoréacteur à collecteurs (CPC) ; (b) Photoréacteur à miroirs cylindro-paraboliques (PTR) ; (C) Photoréacteur plat à chicanes (Colmenares & Xu (2016))	78
Figure 38 : Unités de stérilisation à plusieurs lampes UVC : (a) photoréacteur tubulaire à petite échelle; (b) photoréacteur tubulaire à grande échelle et (c) module vertical de 40 lampes intégrables dans des chenaux.....	79
Figure 39 : (a) Photoréacteur à suspension, à parois et à lit fixe;(b) Photoréacteur discontinu avec une source lumineuse externe ;(c) Photoréacteur discontinu avec une source lumineuse interne (Colmenares & Xu (2016))	80
Figure 40 : Dispositif photocatalytique élaboré par Li <i>et al.</i> (2014)	80
Figure 41 :Photoréacteur photocatalytique de stérilisation (Yu <i>et al.</i> (2016))	81
Figure 42 : Unité de stérilisation UV 2100.....	81
Figure 43 : Droites de calibration HPLC relatives à chaque pesticide	86
Figure 44 : Droites de calibrations IC des anions Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ et NO ₃ ⁻	88
Figure 45 : Taux de recouvrement en carbone organique des pesticides	90
Figure 46 : Hydrolyse du TEOS et formation de liaisons chimiques entre le substrat et les particules de TiO ₂ (Kim <i>et al.</i> (2005)).....	91

Figure 47 : (a) Support vierge ; (b) Support photocatalytique recouvert par la formulation REF et (c) Support photocatalytique imprégné par la formulation TIPT	95
Figure 48 : Analyse MEB : (a) Dépôt REF avec un grossissement de 250x ; (b) Dépôt CA avec un grossissement de 250x ; (c) Dépôt REF avec un grossissement de 2500x et analyses EDS sur les zones 1 et 2	99
Figure 49 : Analyse EDS : (a) de la zone 1 et (b) de la zone 2.....	100
Figure 50 : (a) Substrat photocatalytique REF, grossissement de 140x ; (b) Substrat photocatalytique CA, grossissement de 200x	101
Figure 51 : Exemple de profilométrie 3D d'un support photocatalytique de produit à partir de la formulation de référence (unités en μm)	102
Figure 52 : Profilogramme d'un support photocatalytique REF	103
Figure 53 : Evolution de l'épaisseur en fonction de la masse photocatalytique REF et CA	103
Figure 54 : Substrat en quartz utilisé pour la microbalance	104
Figure 55 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau à la surface d'un dépôt CA	106
Figure 56 : Montage expérimental de caractérisation de la résistance hydraulique des dépôts face à un jet d'eau	107
Figure 57 : Montage expérimental de caractérisation de la tenue mécanique des revêtements face à une agitation magnétique	108
Figure 58 : Dispositif de frottement manuel pour caractériser les revêtements face à un frottement mécanique.....	109
Figure 59 : (a) Système d'adsorption, (b) Positionnement du photocatalyseur au sein du flacon	111
Figure 60 : Evolution de l'adsorption de chaque pesticide sur les substrats photocatalytiques REF et CA.....	112
Figure 61 : Evolution de l'adsorption de chaque pesticide sur une suspension de TiO_2	114
Figure 62 : Système de photocatalyse.....	118
Figure 63 : Spectre lumineux des lampes HNS 8W G5 perçu par le photocatalyseur	119
Figure 64 : Représentation graphique de la linéarisation du modèle de Langmuir Hinshelwood	122
Figure 65 : (a) Evolution de $C(t)$ pour différents K_L ; (b) Evolution de $\ln(C(t)/C_0)$ pour différents K_L (profils calculés pour $C_0= 500$ ppb).....	123

Figure 66 : Photolyse UVC des pesticides : (a) Evolution temporelle de la concentration ; (b) Evolution temporelle du logarithme de la concentration relative	125
Figure 67 : Photocatalyse UVC des pesticides : (a) Evolution temporelle de la concentration ; (b) Evolution temporelle du logarithme de la concentration relative	126
Figure 68 : Résultats de 5 réutilisations d'un même support pour la photocatalyse de : (a) l'isoproturon et (b) la bentazone.....	127
Figure 69 : Photocatalyse UVC de la bentazone avec la formulation CA : réutilisation des substrats photocatalytiques après : (a) avec traitement P2 et (b) avec traitement P3.....	128
Figure 70 : Temps de demi-vie de la photo(cata)lyse UVC de chaque pesticide pour les formulations REF et CA.....	129
Figure 71 : (a) Photocatalyse UVC de la BTZ avec les formulations REF et TIPT ; (b) Photocatalyse UVC de l'ISP avec les formulations REF et CA+.....	132
Figure 72 : Comparaison de la photocatalyse UVC des pesticides seuls et en mélange avec la formulation REF.....	134
Figure 73 : Evolution de la vitesse initiale de photodégradation en fonction de la concentration initiale pour chaque pesticide.....	135
Figure 74 : Effet de la masse en formulation photocatalytique REF.....	137
Figure 75 : Temps de demi-vie de la photocatalyse UVA de l'ATZ	138
Figure 76 : Système expérimental pilote pour la réalisation des essais de photolyse/photocatalyse des pesticides.....	142
Figure 77 : Schéma de l'installation de photocatalyse	142
Figure 78 : Supports photocatalytiques REF exploités dans le photoréacteur ...	143
Figure 79 : Spectre lumineux efficace de la lampe PHILIPS PLS 25W-2G perçu par les demi-cylindres de 6 cm de Ø.....	144
Figure 80 : Exemple des résultats d'analyse d'un essai de photocatalyse UVC de l'atrazine : (a) Profils HPLC et COTmètre ; (b) Suivi des anions dans la zone de stockage.....	148
Figure 81 : Comparaison entre la photolyse et la photocatalyse de chaque pesticide dans le photoréacteur : (a) Temps de demi-vie des pesticides ; (b) Taux de minéralisation après 2 h d'essai	149
Figure 82 : Suivi de la minéralisation de chaque pesticide au cours d'un essai de photolyse avec support.....	150

Figure 83 : Comparaison de la photocatalyse UVC des pesticides seuls et en mélange dans le photoréacteur.....	152
Figure 84 : Evolution de la vitesse initiale de photodégradation de l'isoproturon en fonction de la concentration initiale.....	153
Figure 85 : Comparaison entre la photocatalyse de chaque pesticide et en mélange des taux recouvrement des anions Cl^- et SO_4^{2-}	154
Figure 86 : Effet des paramètres opératoires sur : (a) La photodégradation de l'ISP et (b) La minéralisation de l'ISP	157
Figure 87 : Influence de l'intensité lumineuse sur : (a) la photodégradation et (b) la minéralisation de l'ISP.....	158
Figure 88 : Influence du débit de recirculation sur : (a) la photodégradation et (b) la minéralisation de l'ISP.....	159
Figure 89 : Influence de la teneur en oxygène sur : (a) la photodégradation et (b) la minéralisation de l'ISP.....	161
Figure 90 : Effet de des paramètres opératoires sur : (a) La photodégradation d'un mélange de pesticides et (b) La minéralisation d'un mélange de pesticides	164
Figure 91 : Illustration de l'approche de modélisation.....	170
Figure 92 : Décomposition du dispositif de laboratoire en zones hydrodynamiques idéales.....	170
Figure 93 : Résultats de simulation de deux essais de traçage	172
Figure 94 : Résultats de l'identification paramétriques sur base des essais de photocatalyse UVC d'une solution de pesticides en mélange: (a) l'atrazine, (b) la bentazone et (c) l'isoproturon	174
Figure 95 : Design de l'installation dimensionnée	175
Figure 96 : Schéma représentatif des applications envisagées impliquant le photoréacteur tubulaire-piston	176
Figure 97 : Performances de photocatalyse des pesticides en mélange pour : (a) la photodégradation et (b) la minéralisation	177
Figure 98 : Evolution de la durée du traitement en fonction du volume de photoréacteur pour un débit de recirculation de $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$	179
Figure 99 : Répertoire de polluants organique établis sur base d'une prospection des eaux de rivières à travers l'Union Européenne (Loos <i>et al.</i> (2009))	209
Figure 100 : Répertoire de polluants organiques établis sur base d'une prospection des eaux souterraines à travers l'Union Européenne (Loos <i>et al.</i> (2010))	211
Figure 101 : Algorithme de sélection	214

Figure 102 : Attaque électrophile directe d'une molécule d'ozone sur une oléfine Hoigné (1998)	221
Figure 103 : Formule développée du colorant « Reactive Red 45 »	228
Figure 104 : Processus de formation des bulles et implosion de celles-ci (Chowdhury & Viraraghavan (2009))	230
Figure 105 : Schéma récapitulatif des diverses réactions qui se déroulent lors de cavitation acoustique (Chowdhury & Viraraghavan (2009))	230
Figure 106 : Mécanismes d'oxydation des polluants organiques pour une anode active (zone entourée par des tirets) et pour une anode non-active (Zhu <i>et al.</i> (2008))	237
Figure 107 : Schéma de dégradation de l'isoproturon par photocatalyse sur du TiO ₂ (Amorisco <i>et al.</i> (2005))	246
Figure 108 : Schéma détaillé du photoréacteur	247
Figure 109 : Décomposition du système et annotations	251

Liste des tableaux

Tableau 1 : Liste de pesticides pertinents tirée d'informations publiées par la Région wallonne (Godeaux (2011) et Godeaux (2014))	8
Tableau 2 : Composés pertinents repris de l'étude de Fischer <i>et al.</i> (2011).....	10
Tableau 3 : Liste des 20 composés sélectionnés.....	11
Tableau 4 : Informations générales sur l'atrazine (Kidd & Hartley (1991); Worthing (1991); Meister (1989); UE (2005b); INERIS (2007)).....	14
Tableau 5 : Voies de dégradation naturelles et temps de demi-vie de l'atrazine (AERU (2007))	16
Tableau 6 : Informations générales sur la bentazone (WHO (2004); EC (2000); US-EPA (1994); Babut & Bonnet (2001)).....	18
Tableau 7 : Voies de dégradation naturelles et temps de demi-vie de la bentazone (AERU (2007))	19
Tableau 8 : Informations générales sur l'isoproturon WHO (2003); UE (2005a)	20
Tableau 9 : Voies de dégradation naturelles et temps de demi-vie de l'isoproturon (AERU (2007))	21
Tableau 10 : Potentiels d'oxydoréduction de quelques oxydants tiré de Zaviska <i>et al.</i> (2009).....	25
Tableau 11 : Comparaison des constantes cinétiques d'oxydation par rapport à l'ozone de quelques composés organiques tiré de Parsons (2004) ^a Hoigné & Bader (1983) et ^b Farhataziz; & Ross (1977)	25
Tableau 12 : Avantage et inconvénients de quelques POAs en phase homogène pour le traitement des eaux et des effluents (Zaviska <i>et al.</i> (2009)).....	30
Tableau 13 : Avantages et inconvénients des réacteurs à suspension photocatalytique/photocatalyseur supporté Chong <i>et al.</i> (2010); De Lasa <i>et al.</i> (2005); Wang <i>et al.</i> (2007); Sivaiah & Majumder (2013).....	32
Tableau 14 : Exemples de polluants minéralisés par photocatalyse, proposés par Zaviska <i>et al.</i> (2009)	34

Tableau 15 : Liste de quelques TiO ₂ commerciaux et de leurs caractéristiques (Xekoukoulotakis <i>et al.</i> (2010)).....	43
Tableau 16 : Schéma réactionnel proposé par Turchi & Ollis (1990).....	55
Tableau 17 : Expression de K _L et k _{obs} (Turchi & Ollis (1990)) où α est une constante de proportionnalité ; a _c , la surface d'une particule photocatalytique normale à l'illumination (m ²) ; I, l'intensité lumineuse (Einstein.m ⁻² .s ⁻¹) ; a _s , la surface d'une particule (m ²) ; v _p , le volume d'une particule (m ³).....	56
Tableau 18 : Constantes cinétiques retrouvées dans la littérature sur les molécules cibles	60
Tableau 19 : Ordre de grandeur des cinétiques apparentes retrouvées dans la littérature.....	60
Tableau 20 : Réactions de compétition pour quelques anions interférents (Kesraoui-abdessalem (2010))	73
Tableau 21 : Dénombrement des espèces oxydantes produites lors de la décomposition des oxydants	75
Tableau 22 : Qualité des pesticides utilisés et données de solubilité	83
Tableau 23 : Caractéristiques générales du protocole d'analyse des pesticides par HPLC-PDA.....	85
Tableau 24 : Informations sur les standards de pesticides utilisés	86
Tableau 25 : Caractéristiques générales du protocole d'analyse des solutions de pesticides via IC.....	87
Tableau 26 : Informations sur les standards de calibration de la chromatographie ionique.....	87
Tableau 27: Gammes de concentrations exploitées pour les analyses IC	88
Tableau 28 : Informations pratiques sur les réactifs des formulations du CERTECH	92
Tableau 29 : Composition des formulations photocatalytiques utilisées (CERTECH).....	93
Tableau 30 : Informations pratiques sur les réactifs de la formulation TIPT	93
Tableau 31 : Composition de la formulation TIPT (formule développée avec l'ULiège).....	93
Tableau 32 : Caractéristiques dimensionnelles des différents supports en verre utilisés	96
Tableau 33 : Liste des techniques de caractérisation.....	98
Tableau 34 : Résultats de l'analyse BET pour les formulations REF et CA.....	106

Tableau 35 : Formulations photocatalytiques et substrats utilisés pour les essais de tenue mécanique.....	107
Tableau 36 : Résultats relatifs à la tenue mécaniques des supports REF et CA.	109
Tableau 37 : Résultats des essais de résistance hydraulique d'un support CA face à une agitation magnétique	109
Tableau 38 : Résultats des essais de frottement mécanique sur un support CA.	110
Tableau 39 : Formulations photocatalytiques et substrats utilisés pour les essais d'adsorption	111
Tableau 40 : Conditions opératoires des essais d'adsorption	112
Tableau 41 : Taux d'adsorption d'adsorption des pesticides sur les supports REF et CA après 24 jours d'essai	113
Tableau 42 : Temps d'équilibré estimés pour tous les systèmes étudiés.....	113
Tableau 43 : Taux d'adsorption des pesticides sur des suspensions de TiO ₂ après 7 jours.....	114
Tableau 44 : Paramètres opératoires généraux pour le dispositif expérimental préliminaire	120
Tableau 45: Expression du temps de demi-vie en fonction de la loi cinétique considérée.....	124
Tableau 46 : Paramètres opératoires spécifiques aux essais de photo(cata)lyse UVC de chaque pesticide	129
Tableau 47 : Paramètres cinétiques de photo(cata)lyse UVC de chaque pesticide dans le système boîte de Pétri	131
Tableau 48 : Paramètres opératoires spécifiques aux essais de photo(cata)lyse UVC de chaque pesticide	132
Tableau 49 : Paramètres cinétiques de photo(cata)lyse UVC de la BTZ et l'ISP dans le système boîte de Pétri avec respectivement les formulations CA+ et TIPT...	133
Tableau 50 : Paramètres opératoires spécifiques aux essais de photo(cata)lyse des pesticides en mélange	134
Tableau 51 : Paramètres cinétiques de photo(cata)lyse UVC des pesticides seuls et en mélange dans le système boîte de Pétri.....	136
Tableau 52 : Paramètres opératoires spécifiques à l'étude de l'effet de la masse de photocatalyseur REF.....	136
Tableau 53 : Paramètres opératoires spécifiques aux essais de photocatalyse UVA de l'ATZ avec la formulation REF	138
Tableau 54 : Paramètre cinétique de la photocatalyse UVA de l'ATZ	139

Tableau 55 : Paramètres opératoires généraux exploités dans le photoréacteur de laboratoire	146
Tableau 56 : Paramètres opératoires spécifiques aux essais de photo(cata)lyse UVC de chaque pesticide dans le photoréacteur	149
Tableau 57 : Paramètres opératoires spécifiques aux essais de photocatalyse UVC d'un mélange de pesticides dans le photoréacteur	152
Tableau 58 : Composition de l'eau minérale additionnée en nitrates (NaNO_3) .	156
Tableau 59 : Conditions opératoires de photocatalyse pour l'étude paramétrique sur l'ISP	156
Tableau 60 : Résumé de l'effet de la variation des paramètres opératoires sur la photodégradation et la minéralisation de l'ISP	162
Tableau 61 : Conditions opératoires de photocatalyse pour l'étude paramétrique sur une solution de pesticides	163
Tableau 62 : Comparaison des gains pour la photodégradation des pesticides et leur minéralisation par rapport par rapport à la lampe	165
Tableau 63 : Résumé de l'effet de la variation des paramètres opératoires sur la photodégradation et la minéralisation d'une solution de pesticides	167
Tableau 64 : Volume des différentes zones et les écoulements considérés.....	172
Tableau 65 : Paramètres cinétiques identifiés de photocatalyse pour une solution de pesticides	174
Tableau 66 : Temps de séjour nécessaire de la solution de pesticides dans le photoréacteur pour un abattement donné.....	177
Tableau 67 : Liste de substances « pertinentes » classé selon les critères de priorisation	219
Tableau 68 : Comparaison de l'efficacité de production de radicaux hydroxyles par photolyse de l' O_3 et de l' H_2O_2 à 254 nm	226
Tableau 69 : Description des paramètres opératoires	249

Listes des abréviations et des annotations

Abréviation	Nom complet
2,4-D	acide 2,4-dichlorophénoxyacétique
AMPA	acide aminométhylphosphonique
ATZ	Atrazine ou 2-chloro-4-(éthylamine)-6-(isopropylamine)-s-triazine
BAM	2,6-dichlorobenzamide
BET	Méthode de Brunauer, Emmett et Teller
BTZ	Bentazone ou 2, 2-dioxyde de 3-isopropyl-2, 1, 3-benzothiadiazine-4-one
CA	Formulation photocatalytique avec charbon actif
CAIT	2-chloro-4-acétamido-6-(isopropylamino)-s-triazine
CDT	2-chloro-4,6-diamino-s-triazine
CEAT	2-chloro-4-éthylamino-6-amino-s-triazine
CFD	Computational Fluid Dynamics
CI	Carbone inorganique
COT	Carbone organique total
CT	Carbone total
DIPE	2-isopropoxypropane
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectrometry
EINICs	European Inventory of Existing Chemical Substances
EDTA	acide 2-[2-[bis(carboxyméthyl)amino]éthyl-(carboxyméthyl)amino]acétique
ER	Modèle de Eley-Rideal
HDT	2-hydroxy-4,6-diamino-s-triazine
HEAT	2-hydroxy-4-éthylamino-6-amino-s-triazine
HIET	2-hydroxy-4-éthylamino-6-isopropyl-amino-s-triazine

HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
IC	Chromatographie ionique
ISP	Isoproturon ou 3-(4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée
LH	Modèle de Langmuir-Hinshelwood
MCPA	Acide 4-chloro-2-méthylphénoxyacétique
MEB	Microscope électronique à balayage
MOP	Micropolluant organique persistant
MTBE	2-méthoxy-2-méthylpropane
NP	Nonylphénol
OP	Octylphénol
PBT	Polybuthylène téréphtalate
PDA	PhotoDiode Array : détecteur à barrette de diodes
PFOS	Acide perfluorooctanoïque
PM	Ecoulement parfaitement mélangé
POA	Procédé d'oxydation avancée
PP	Polypropylène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
REF	Formulation photocatalytique de « référence »
SEI	Secondary Electron Image
TEOS	Orthosilicate de tétraéthyle
THMs	Trihalométhanes
TP	Ecoulement tubulaire-piston
UV	Ultraviolets
US	Ultrasons
WDS	Wavelength Dispersive X-ray spectrometry

Annotation	Nom complet	Unité
A A _{ads}	Désigne respectivement une molécule organique de la phase fluide et A _{ads} , une molécule A adsorbée	-
c	Vitesse de la lumière égale à $2,998.10^8$	m.s ⁻¹
C	Concentration en polluant	mole.L ⁻¹
C _A	Concentration en molécule A au sein de la solution	mole.L ⁻¹
C _{org}	Concentration en carbone organique	ppb/ppm de C
Ø	Diamètre des supports	cm
E _{BC}	Potentiel de la bande de conduction	V (ENH)
E _{BV}	Potentiel de la bande de valence	V (ENH)
E _{g,P}	Energie du gap existant entre la bande de conduction et la bande de valence d'un semi-conducteur	J.photon ⁻¹
e ⁻	Symbole désignant un électron	-
h	Constante de Planck égale à $6,626.10^{-34}$	J.s.photon ⁻¹
h ⁺	Symbole désignant un déficit en électron appelé trou	-
I	Symbole de l'intensité lumineuse	-
k	Constante cinétique du (pseudo-)premier ordre	min ⁻¹
k ₁	Constante cinétique d'adsorption du modèle de Langmuir-Hinshelwood Constante cinétique d'activation du modèle de Eley-Rideal	min ⁻¹
k ₋₁	Constante cinétique de désorption du modèle de Langmuir-Hinshelwood Constante cinétique de désactivation du modèle de Eley-Rideal	mole.L ⁻¹ .min ⁻¹
K _{ads}	Constante d'équilibre d'adsorption du modèle de Langmuir-Hinshelwood	L.mole ⁻¹
K _L	Seconde constante apparente de la cinétique générale de photocatalyse	L.mole ⁻¹
k _{LH} k ₂	Constante cinétique apparente de dégradation du polluant du modèle de Langmuir-Hinshelwood Constante cinétique apparente de dégradation du polluant du modèle de Eley-Rideal	mole.L ⁻¹ .min ⁻¹

k_{obs}	Première constante apparente de la cinétique générale de photocatalyse	$\text{mole.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$
λ	Longueur d'onde	nm
ν	Fréquence de la radiation	s^{-1}
ν ν^*	Respectivement la fraction de sites non-activés et de sites activés	-
r	Vitesse réactionnelle volumique	$\text{mole.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$
S S^*	Respectivement la surface adsorbante et la surface adsorbante activée	-
S_{BET}	Surface spécifique déterminée par la méthode BET	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
θ_A θ^*	Respectivement la fraction de sites occupés par une molécule A et la fraction de sites vides	-

Remerciements

Je remercie tout d'abord la région Wallonne pour le financement du projet WaterPOP qui m'a permis de participer à cette recherche durant trois ans et demi. Un remerciement tout particulier à l'Institut des sciences et du management des risques de l'UMONS pour son engagement financier de six mois qui a rendu possible la finalisation de ma thèse.

Après quatre années de thèse, je suis heureux de pouvoir exprimer ma profonde gratitude à l'ensemble des personnes qui ont contribué à la concrétisation de ce chapitre important de ma vie.

Je tiens ainsi vivement à remercier ma promotrice de thèse, le Professeur Anne-Lise Hantson qui m'a offert, en toute confiance, l'opportunité de vivre cette surprenante aventure. De plus, je ne peux que lui être reconnaissant pour son écoute, sa disponibilité ainsi que pour son encadrement scientifique tout au long de ma thèse, sans oublier sa relecture de mon manuscrit et la gestion très professionnelle du projet WaterPOP.

Je tiens également à exprimer toute mon estime au Professeur Diane Thomas, co-promotrice de ma thèse pour son soutien, pour son opiniâtreté dans l'enseignement de ses conseils judicieux de rédaction et la communication externe des résultats de la recherche. Sa contribution scientifique m'a grandement aidé dans l'accomplissement de cette thèse sans oublier son œil critique sur la révision de mon manuscrit.

J'adresse ma gratitude au Professeur Christian Delvosalle, chef du service de Génie des Procédés chimiques et biochimiques de la FPMS (UMONS), pour son accueil au sein du département ainsi que ses vifs encouragements qui ont grandement contribué à ma motivation.

Un tout grand merci au Professeur Marjorie Olivier du service de Science des Matériaux de l'université de Mons (UMONS) qui a suivi mon évolution et présidé de manière très professionnelle mes divers comités d'accompagnement. Je remercie également les professeurs qui ont accepté de faire partie de mon jury de thèse, à savoir : Madame Valérie Héquet, professeur au Département Systèmes Energétiques et Environnement de l'Ecole des Mines de Nantes et Messieurs les

professeurs Dominique Wolbert du département de Génie des Procédés de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Benoît Heinrichs du service de Génie chimique - Nanomatériaux et interface de l'université de Liège, André Decroly du service de Science des Matériaux de l'UMONS.

Il est essentiel pour moi d'exprimer ma profonde reconnaissance envers le service de Biologie Humaine et Toxicologie de l'UMONS, le CERTECH (Centre de Ressources Technologiques en Chimie) pour leurs contributions scientifiques au projet WaterPOP, ainsi qu'aux sociétés Airwatec, Almadius AT et Eloy Water pour le parrainage du projet.

Au sein même de mon équipe, je tiens à adresser mes remerciements chaleureux envers les chercheurs Florent Baudart, Robin Ronneau et Marie Beauvois qui ont vivement contribué à la bonne progression du projet et de ma thèse.

Je n'oublie évidemment pas de remercier du fond du cœur les autres membres du service de Génie des Procédés chimiques et biochimiques avec qui une amitié est née du fruit des bons moments passés ensemble : Aldo Mirisola, Louise Chenoy, Claire Delort, Hana Berriche, Joëlle Cambier, Cristiana Castro, Marie-Eve Duprez, Charlotte Merlin, Corneille Bakouan, Henri Vincent, Michel Delaunois, Thierry Lestrade, Christophe Lheureux, Daniella Weckering.

Avant que ne commence ma thèse, j'ai également eu la chance de pouvoir collaborer durant quelques mois sur un projet de capture de CO₂ avec le Dr Lionel Dubois, Sinda Laribi et Seloua Mouhoubi. Je leur adresse ma gratitude pour cette expérience professionnelle bénéfique et les liens d'amitié que nous avons pu construire.

Enfin, c'est grâce à l'appui de ma famille et aux encouragements de ma compagne que je suis parvenu au terme du dernier jalon de mon parcours « d'étudiant ». A tous et à toutes, merci infiniment pour votre patience et votre sérénité durant tout ce temps.

Contexte et structure de la thèse

L'eau est une ressource vitale dont la consommation mondiale par les activités anthropiques dans les domaines industriels, agricole et domestique ne cesse de croître (figure 1).

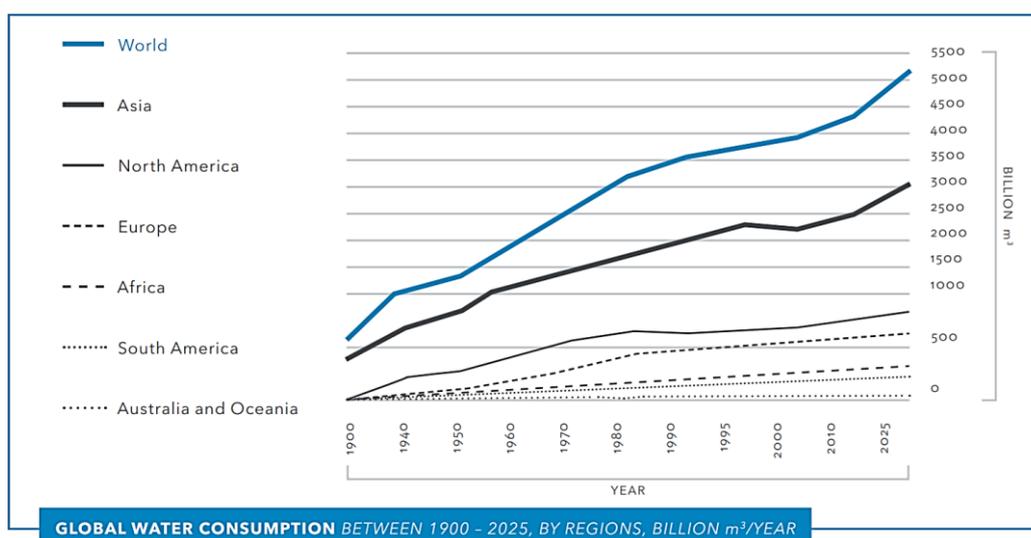


Figure 1 : Evolution de la consommation mondiale en eau¹

Malheureusement, ces activités intensives et diversifiées sont responsables de la présence, dans les eaux de surface et souterraines, de micropolluants organiques persistants (MOPs) à l'état de traces ($\mu\text{g.L}^{-1}$) et ayant des effets néfastes avérés sur la santé et l'environnement.

A titre d'exemple, dans les eaux souterraines en région wallonne, on retrouve fréquemment l'atrazine et ses sous-produits de dégradation, pesticide interdit d'utilisation depuis 2003, ainsi que d'autres dépassant les seuils imposés par la législation européenne (figure 2).

Malgré son interdiction, il est estimé que quelques dizaines d'années seront nécessaires à la disparition naturelle de ce pesticide et de ses sous-produits de dégradation dans les eaux souterraines. A côté de cela, depuis 2001, la bentazone est détectée plus fréquemment à des concentrations croissantes, supérieures au seuil limite de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (figure 3).

¹ Tiré de <http://www.bluegoldinvest.com/sites/default/files/download/brochure-en.pdf>

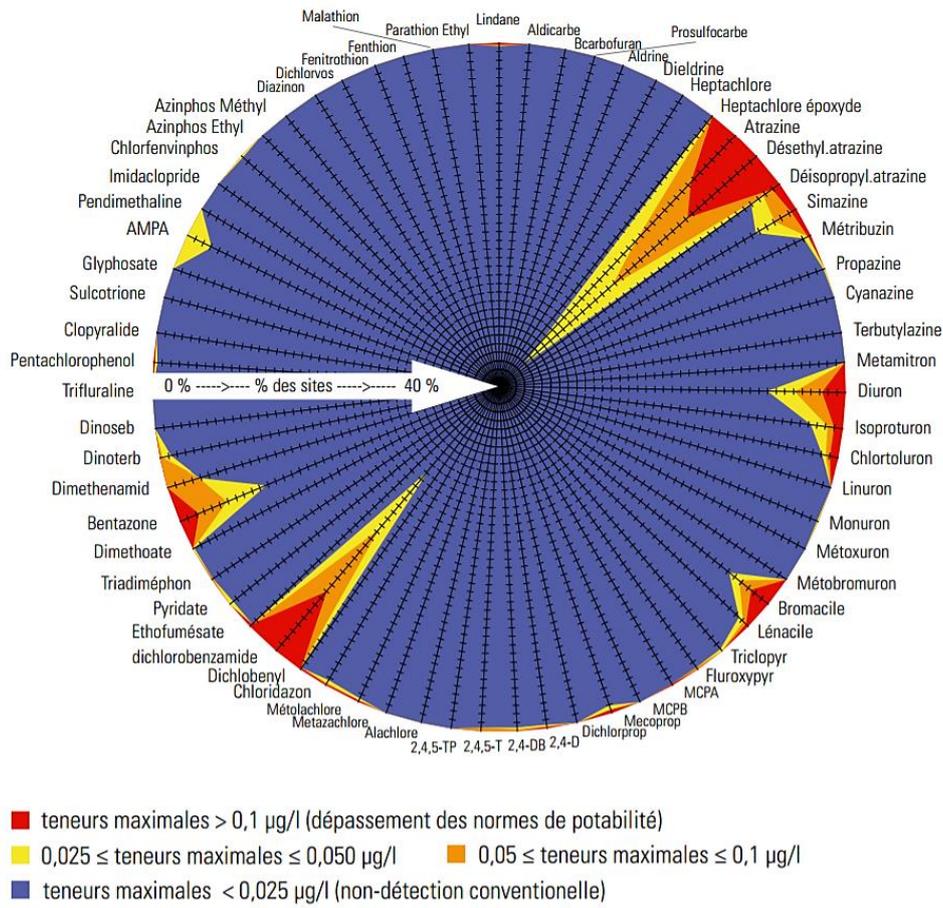


Figure 2 : Fréquence de détection et concentration des pesticides dans les eaux souterraines de la Belgique en région wallonne (Chalon *et al.* (2007))

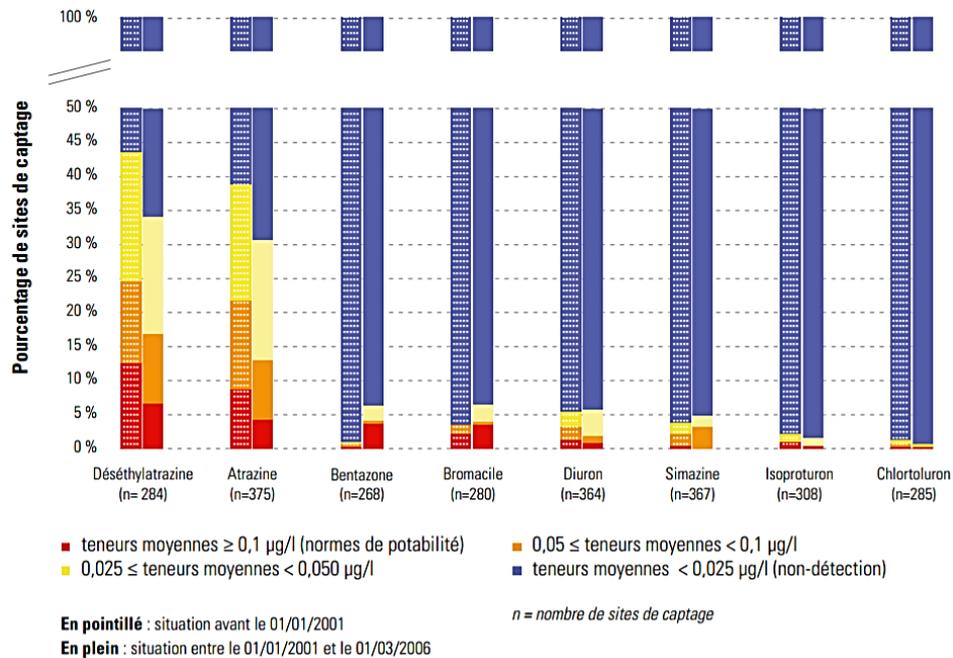


Figure 3 : Evolution de la présence des principaux pesticides dans les eaux souterraines potabilisables en région wallonne (Chalon *et al.* (2007))

Ces constats ne sont pas uniquement confinés à la Belgique mais s'étendent à d'autres pays, continents et concernent d'autres types de micropolluants organiques ((Kim *et al.* (2007); Loos *et al.* (2009); Loos *et al.* (2010); Lopez *et al.* (2015); Stackelberg *et al.* (2004); Ternes *et al.* (2002)).

Outre la famille générale des **pesticides** dont l'atrazine fait partie, la catégorie des micropolluants organiques persistants désignent bien d'autres produits qui se retrouvent non intentionnellement dans l'environnement :

- les **produits pharmaceutiques** tels que des anti-inflammatoires, des traceurs isotopiques, antibiotiques, hormones, etc., sont rejetés dans l'environnement via les excréctions humaines, l'élimination de produits non utilisés ou via l'agriculture lors des traitements des élevages contre certaines maladies ;
- les **hydrocarbures** comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), résultats de la combustion incomplète de produits organiques ;
- les **biphényles polychlorés (PCB)** qui sont des molécules affichant une bonne stabilité thermique et exploitées comme isolant dans les condensateurs et transformateurs électriques ;
- les **biphényles polybromés (PBB)** agents retardateurs de flammes également utilisés dans la fabrication de plastique, de circuits imprimés, etc ;
- les **dibenzodioxines polychlorées (PCDD)** désignant les sous-produits générés dans la synthèse d'autres produits et lors de la combustion de déchets et de produits pétroliers ;
- les **dibenzofurannes polychlorés (PCDF)** qui sont créés involontairement lors de la synthèse d'autres produits ;
- les **esters de phtalate**, molécules employées pour améliorer la flexibilité des plastiques et qui se retrouvent libérées dans l'environnement ;
- les **détergents** (surfactants) qui possèdent des propriétés tensioactives.

Toutes ces substances sont rejetées vers les eaux de surface et souterraines suivant différentes voies de transfert (figure 4).

Pour répondre à la demande en eau potable, ces sources d'eau servent d'appoint et entrent dans le processus de potabilisation pour se retrouver dans l'eau de consommation, ce qui constitue un risque potentiel pour la santé. En effet, malgré la présence de station d'épuration et de potabilisation dans le circuit de l'eau, certains micropolluants organiques affichent une résistance telle que les traitements

biologiques/physico-chimiques qui y sont appliqués ne sont pas totalement efficaces, voire inefficaces pour certains xénobiotiques² (Loos *et al.* (2013)).

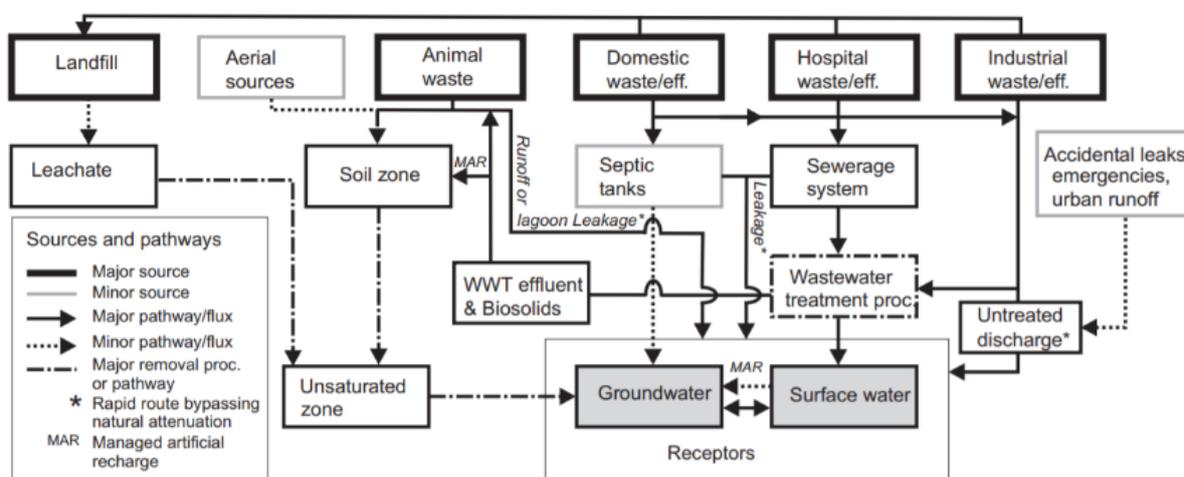


Figure 4 : Voies de transfert des micropolluants provenant de différents domaines d'activités vers les récepteurs, les eaux de surface et souterraines (Lapworth *et al.* (2012))

Transversalement à l'ensemble des catégories de micropolluants organiques, certains composés sont le sujet d'une attention croissante de par leur effet toxique sur le système endocrinien des êtres vivants, les perturbateurs endocriniens. Ils altèrent le fonctionnement habituel de l'organisme en interagissant avec la synthèse, la dégradation, le transport et le mode d'action des hormones et touchent, chez l'homme, les groupes les plus vulnérables, tels que les femmes enceintes, les bébés, les enfants et les adolescents.

Au niveau européen, depuis 1999, le Parlement a adopté la mise en place d'une stratégie communautaire sur les perturbateurs endocriniens visant l'application à court, moyen et long termes, d'actions pour réduire l'exposition humaine. Depuis le 26 octobre 2000, le principe de précaution est adopté : sans preuve scientifique de l'existence d'un seuil de toxicité à ne pas dépasser, la détection de perturbateur endocrinien constitue un risque pour la santé et l'environnement et doit entraîner une prise de mesures pour assurer la sécurité.

Il est ainsi primordial de fournir une solution face à cette problématique environnementale et c'est ce qui constitue l'intérêt du projet Région Wallonne « WB-Health : WaterPOP » qui regroupe différents partenaires comme le Centre de ressources technologiques en chimie (CERTECH), expert dans la photodégradation catalytique de composés organiques volatils.

C'est dans ce cadre bien précis que s'inscrit cette thèse qui ambitionne la conception d'une installation efficace d'abattement de ces micropolluants

² Substance étrangère présente dans le corps humain qui ne provient pas de son alimentation et qui est toxique

organiques persistants (MOPs) par la mise en œuvre de la photocatalyse³ hétérogène. Cette technologie fait partie de la famille des procédés d'oxydation avancée et repose sur l'utilisation d'un photocatalyseur activé. L'objectif de cette recherche est d'évaluer la faisabilité de l'utilisation d'un tel procédé comme traitement complémentaire dans les stations de potabilisation, où l'eau ciblée est déjà épurée en matières organiques (teneur inférieure à 1 mg.L⁻¹, Davesne *et al.* (2013)). En outre, l'exploitation d'un rayonnement UVC comme source d'énergie, ajoute un intérêt particulier aux unités de stérilisation UVC commercialisées à l'échelle des stations de potabilisation, mais aussi à l'échelle du particulier. Il convient ainsi de mieux cerner l'adaptabilité de telles installations à l'utilisation de la photocatalyse hétérogène.

La problématique s'attaquant à une large gamme de molécules organiques, le premier chapitre sera dédié à la description de la méthodologie mise en œuvre pour établir une liste de 20 xénobiotiques pertinents sur base d'une étude bibliographique. Suite à des essais toxicologiques sur ces derniers, menés par le service de Biologie Humaine et Toxicologie de l'UMONS, trois composés cibles seront sélectionnés et constitueront le centre d'intérêt pour la conception de l'installation de laboratoire et d'une unité plus grande.

La partie suivante (chapitre 2) sera ensuite dédiée à une introduction succincte aux traitements couramment rencontrés avec une présentation plus détaillée des principes sur lesquels la famille des procédés d'oxydation avancée (POAs) repose. Dans cette dernière, des informations complémentaires seront données sur la distinction entre les POAs en phases homogène et hétérogène avant d'aborder les avantages proposés par la photocatalyse hétérogène qui nous intéresse ici.

Les principes physiques de la photocatalyse seront ensuite expliqués (chapitre 3) afin de mieux comprendre les conditions qui doivent être réunies pour mettre en œuvre le traitement. La partie suivante sera consacrée au photocatalyseur le plus couramment utilisé, à savoir le TiO₂, son activité et ses possibilités de mise en œuvre.

La modélisation cinétique de la photocatalyse constituera le point central du chapitre 4 qui suit. Il y sera notamment question de l'équation générale traduisant la photocatalyse hétérogène qui cache des mécanismes complexes.

La partie bibliographique sera complétée par une étude portant sur l'influence de paramètres opératoires et sur les performances photocatalytiques de dégradation des polluants (chapitre 5).

³ Sans précision complémentaire, le terme « photocatalyse » sera souvent utilisé pour désigner la dégradation par photocatalyse

Dans le chapitre 6, une attention particulière sera portée sur les lignes directrices qui ont été suivies pour établir le design de l'installation laboratoire, la nature de la source lumineuse, la nature du photocatalyseur et sa mise en œuvre sur support.

Avant d'aborder la partie expérimentale, l'inventaire des outils analytiques utilisés et des méthodes de préparation des solutions aqueuses de polluant(s) d'intérêt sera donné. Nous retrouverons aussi dans ce chapitre 7 « matériels et méthodes », les formulations photocatalytiques d'intérêt, proposées par le CERTECH, qui seront déposées sur un support. Chaque formulation sera décrite et la différence de composition justifiée en fonction d'une propriété spécifique recherchée.

Dans le chapitre 8, une série de résultats seront présentés sur les caractéristiques de l'état de surface des dépôts photocatalytiques et leur pouvoir adsorbant.

Nous passerons également en revue les principaux constats qui ont été tirés des premiers essais de photocatalyse des polluants cibles dans un dispositif préliminaire (chapitre 9), étape essentielle dans la détermination de la formulation photocatalytique disponible la plus performante et l'étude du comportement des pesticides.

De façon plus approfondie, au chapitre 10, le photoréacteur de laboratoire au design spécifique sera caractérisé par ses performances d'abattement des polluants cibles.

Différents facteurs influençant la photocatalyse seront aussi investigués pour connaître l'évolution des performances d'abattement, pointant ainsi les paramètres opératoires bénéfiques et limitants. Des éléments de réponse liés à la mécanistique réactionnelle seront discutés tout au long de la présentation des résultats.

A la suite de cela, les différentes étapes qui ont permis le développement d'un outil de simulation simple seront discutées au chapitre 11 pour aboutir à l'exercice du dimensionnement d'un photoréacteur s'intéressant à deux applications, l'une à l'échelle du particulier et l'autre à l'échelle d'une station d'épuration.

Enfin la dernière partie de ce rapport reprendra les conclusions générales qui ont été tirées et qui ouvriront le chemin vers les perspectives de cette thèse.

Chapitre 1 **Sélection des xénobiotiques**

1.1 **Introduction**

Deux études, Loos *et al.* (2009) et Loos *et al.* (2010), ont publié respectivement une liste de micropolluants organiques anthropiques dans les eaux de surface (annexe A, 37 polluants points 122 points d'échantillonnage) et souterraines (annexe B, 48 polluants pour 164 points de prélèvement) à la suite d'une prospection menée à travers l'Union Européenne (UE) permettant ainsi d'avoir une vision globale sur des MOPs potentiellement pertinents, leur concentration et leur occurrence.

Dans chacune de ces recherches, divers polluants, pesticides, produits pharmaceutiques, etc., sont ressortis comme dépassant le niveau de concentrations imposées par la directive (exemples : l'isoproturon (pesticide) et les nonyphénols (surfactants)).

Au vu de la multitude de xénobiotiques existants, il est impossible d'étudier de façon exhaustive chacun d'entre eux. Ainsi, pour tester et qualifier le procédé développé dans le cadre de cette thèse, une stratégie a été mise en place pour limiter les investigations, dans un premier temps, à une première liste de 20 composés xénobiotiques.

Pour restreindre cette liste à 3 composés cibles, les 20 micropolluants organiques ont été soumis à des essais toxicologiques en collaboration avec le service de Biologie humaine et Toxicologie de l'UMONS pour mettre en lumière leur éventuel effet perturbateur endocrinien.

1.2 **Description de la stratégie appliquée à la sélection de 20 xénobiotiques**

Comme le traitement final vise des eaux naturelles potentiellement micro-polluées parcourant la Belgique, une première liste de 20 xénobiotiques a été établie en regroupant des données provenant, à la fois, d'une étude sur la potabilité des

eaux de la Meuse (RIWA (2011), RIWA (2012)) et des données publiées par la Région wallonne concernant la présence de pesticides dans les eaux de surface et souterraines (Godeaux (2011) et Godeaux (2014)).

L'exploitation des données fournies par la Région wallonne a permis d'aboutir à la sélection de 8 premiers composés repris au tableau 1 avec leur occurrence et les concentrations maximales rencontrées. Grâce à celui-ci, il est aisé de remarquer la présence simultanée de certaines substances dans les eaux souterraines et les eaux de surface (composés surlignés en orange). Etant donné leur récurrence dans ces deux milieux, il semble raisonnable de les choisir en tant que composé « pertinent ».

En outre, Godeaux (2011) constate que le glyphosate et son produit de dégradation, l'AMPA (acide aminométhylphosphonique), sont rencontrés à des teneurs en constante augmentation dans les eaux de surface ces dernières années. De ce fait, il a été décidé d'annexer le glyphosate (surligné en bleu) à notre liste partielle. Enfin, le BAM (2,6-dichlorobenzamide), la bentazone et le bromacil existent dans les eaux souterraines à des concentrations supérieures à 0,1 µg.L⁻¹ qui est la teneur limite imposée par la directive 2006/118/CE⁴ sur la protection des eaux souterraines contre la pollution.

Tableau 1 : Liste de pesticides pertinents tirée d'informations publiées par la Région wallonne (Godeaux (2011) et Godeaux (2014))

Type d'eau	Nom	% de détections parmi les sites	Valeurs max (µg.L ⁻¹)
Eaux de surface	Isoproturon	40 % (/173)	3,8
	Diuron	48 % (/173)	0,7
	Atrazine	42 % (/173)	0,7
	Lindane	2,3 % (/173)	0,4
	Glyphosate	63,6 % (/173)	6,4
	AMPA	86 % (/173)	14,8
Eaux souterraines	Atrazine	28 % (/600)	> 0,1
	BAM	18 % (/600)	> 0,1
	Bentazone	7 % (/600)	> 0,1
	Diuron	4,8 % (/600)	> 0,1
	Isoproturon	1,8 % (/600)	> 0,1
	Bromacil	3,7 % (/600)	> 0,1
	Diflufénicane	4 % (/600)	0,05 - 0,1
	Diméthanamide	6,7 % (/600)	0,025 - 0,05
AMPA	3 % (/600)	> 0,1	

⁴ http://europa.eu/legislation_summaries/environment/water_protection_management/128139_fr.htm

Sur base de cette liste de 8 composés et dans le but de la compléter pour atteindre les 20 composés organiques attendus, une analyse bibliographique a révélé une étude réalisée par Fischer *et al.* (2011) sur la qualité des eaux de la Meuse à la demande de la « RIWA-Meuse » qui est une organisation de distributeurs d'eau potable exploitant ce fleuve. La Meuse étant un cours d'eau traversant la Wallonie, l'étude semble être une bonne base pour choisir des substances polluantes cibles. Le mémo « Het Waterlaboratorium » (annexe C page 213) reprend de manière plus détaillée l'étude et, plus particulièrement, la méthodologie aboutissant au tableau de composés dits « pertinents ». Pour être classés par ordre de priorité, ces composés ont été évalués sur certains critères tels que la toxicité, la volatilité, la biodégradabilité, la perception du public, olfactive et gustative.

A la vue de ces quelques critères, il est évident que ceux relatifs à la perception du public et au seuil olfactif/gustatif constituent, dans notre propre étude, des critères négligeables. Pour corriger l'écart possible entraîné par ces derniers, le système de points, qui a été décrit à l'annexe C, a été recalculé à partir des critères principaux. De cette manière, l'ordonnement de la liste de composés « pertinents », exposée par Fischer *et al.* (2011), s'est retrouvé quelque peu modifié et est présenté au tableau 2.

Tableau 2 : Composés pertinents repris de l'étude de Fischer *et al.* (2011)

Composés	Nom IUPAC	Score
Benzo(a)pyrène	Benzo[a]pyrène	24
Diuron	3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthyl-urée	19
EDTA	acide 2-[2-[bis(carboxyméthyl)amino]éthyl-(carboxyméthyl)amino]acétique	19
MCPA	Acide 4-Chloro-2-méthylphénoxy)acétique	18
DIPE	2-isopropoxypropane	16
2,4-D	acide 2,4-dichlorophénoxyacétique	13
(s-)Métolachlore	(RS)-2-chloro-N-(2-éthyl-6-méthylphényl)-N-(1-méthoxy-propan-2-yl)acétamide	13
Isoproturon	3-(4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée	13
Chlortoluron	3-(3-chloro-p-tolyl)-1,1-diméthyl urée	13
Mécoprop(-p)	Acide (RS)-2-(4-chloro-2-méthylphénoxy)propanoïque	12
Diclofénac	acide 2-[2-(2,6-dichlorophényl)amino-phényl]éthanoïque	12
Tributylphosphate	Phosphate de tributyle	11
MTBE	2-méthoxy-2-méthylpropane	10
Urotropine	1,3,5,7-Tétrazaadamantane	9
Ioméprol	1-N,3-N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-5-(2-hydroxy-N-méthylacétamido)-2,4,6-triiodobenzène-1,3-dicarboxamide	9
Iohexol	1-N,3-N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-5-[N-(2,3-dihydroxypropyl)acétamido]-2,4,6-triiodobenzène-1,3-dicarboxamide	9
Iopamidol	1-N,3-N-bis(1,3-dihydroxypropan-2-yl)-5-[(2S)-2-hydroxypropanamido]-2,4,6-triiodobenzène-1,3-dicarboxamide	9
AMPA	acide 1-aminométhylphosphonique	8
Glyphosates	N-(phosphonométhyl)glycine	8
Nicosulfuron	2-(4,6-diméthoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-N,N-diméthylnicotinamide	8
Acide amidotrizoïque	Acide 3,5-diacétamido-2,4,6-triiodobenzoïque	8
Carbamazépine	5H-dibenzo[b,f]azépine-5-carboxamide	7
Métoprolol	1-(isopropylamino)-3-(4-(2-méthoxyéthyl)phénoxy)propan-2-ol	7
Carbendazime	Benzimidazol-2-ylcarbamate de méthyle	7
Chloridazone	5-amino-4-chloro-2-phénylpyridazin-3-one	7
Ibuprofène	acide (RS)-2-[4-(2-méthylpropyl)phényl]propanoïque	6

Après élimination des composés communs entre les listes des tableaux 1 et 2 (composés surlignés en jaune), 12 nouveaux composés (surlignés en orange) prioritaires ont été ajoutés afin d'évoluer vers 20 xénobiotiques :

Tableau 3 : Liste des 20 composés sélectionnés

Catégorie	Composés xénobiotiques
Produits de combustion	Benzo(a)pyrène
Produits pharmaceutiques	Urotropine Diclofénac
Produits industriels	DIPE
	Tributylphosphate
	MTBE
	EDTA
Pesticides	Diuron
	Bromacil
	BAM
	Atrazine
	Glyphosates
	AMPA
	Bentazone
	Chlortoluron
	Isoproturon
	MCPA
	(s-)Métolachlore
	Mécoprop(-p)
2,4-D	

L'ensemble des substances « pertinentes » étant identifié, l'étape suivante est la sélection des molécules organiques cibles sélectionnées sur base d'essais toxicologiques menés par le service de Biologie humaine et Toxicologie de l'UMONS.

1.3 Essais toxicologiques et sélection des MOPs d'intérêt

L'estimation du caractère « perturbateur endocrinien » des divers composés repris au tableau 3 dans la liste de xénobiotiques a reposé sur l'étude morphologique de la maturation d'ovocytes (cellule sexuelle) de souris qui est relativement bien connue. Il est en effet reconnu chez les mammifères que lorsque l'ovocyte est séparé de son enveloppe folliculaire, le processus de maturation de celui-ci est sensible à la présence de substances pouvant impacter le mécanisme évolutif (Pincus & Enzmann (1935); Edwards (1965)).

Dans le cas d'un processus de maturation dit normal, l'aspect morphologique des ovocytes passe par différents stades durant un intervalle de temps de 16 h (cf. figure 5).

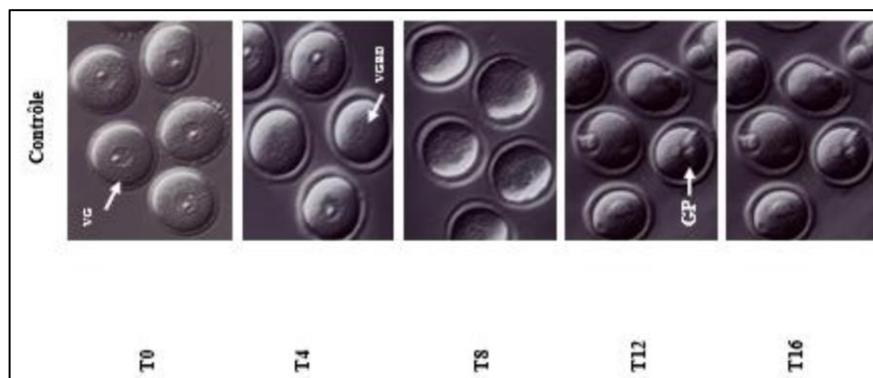


Figure 5 : Processus normal de maturation d'ovocytes de souris sans leur follicule

Comme l'indique l'image à l'instant T0 de la figure 5, chaque ovocyte arbore un « point » en son centre portant le nom de vésicule germinative (VG). Après un laps de temps de 4 h (T4), ces vésicules disparaissent progressivement (VGBD) jusqu'à une disparition complète après 8 h (T8). Cette étape laisse ensuite place à l'apparition d'un globule polaire (GP) (T12), signe que la maturation est complète (T16).

Lorsque le milieu de culture est mis en contact avec une substance présentant un effet perturbateur endocrinien, l'évolution temporelle des ovocytes n'est plus respectée. A titre d'exemple, la figure 6 permet de visualiser les « retards » induits par la présence d'un perturbateur endocrinien qui est, dans ce cas bien précis, du resvératrol.

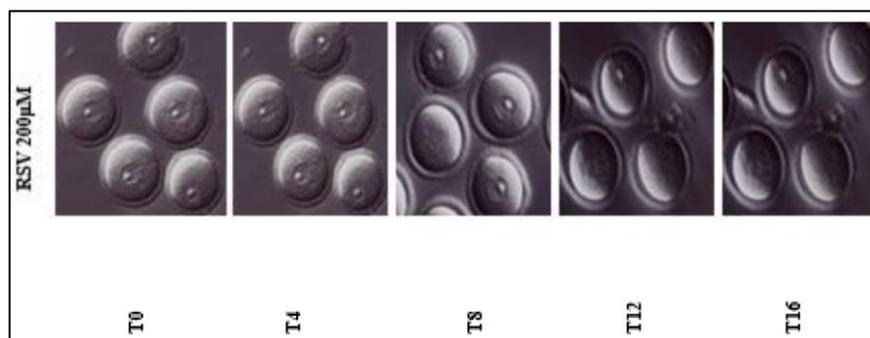


Figure 6 : Processus modifié de maturation d'ovocytes de souris sans leur follicule en présence de resvératrol (200 µM)

Comparativement au processus conventionnel de maturation, la présence des vésicules germinatives se prolonge jusqu'à une durée de 4 h. Même au terme des 16 h, la disparition de celles-ci n'est pas complète. En finalité, la majorité des ovocytes *in vitro* fait partie soit de la catégorie des VG soit de la catégorie des VGBD mais aucun n'a atteint le stade GP.

Lors des essais *in vitro*, la proportion d'ovocytes au stade VG, VGBD et GP est comptabilisée pour chaque catégorie à différents temps (0, 30, 60, 120 et 960 min). Les essais ont été réalisés en triplicats à différentes concentrations (10 mM à 0,75 μ M) déterminées sur base bibliographique. Sachant que la cinétique de disparition des ovocytes VG est retardée, c'est au bout de 120 minutes que les données recueillies sont comparées à un milieu de référence. Une étude statistique est réalisée afin de vérifier si la proportion d'ovocytes VG est significativement plus importante par rapport à un milieu de contrôle.

L'analyse statistique des données recueillies sur l'ensemble de la liste de xénobiotiques a révélé un résultat positif pour l'atrazine, la bentazone et l'isoproturon qui seront donc les 3 composés clefs de ce travail de recherche.

1.4 Domaines d'utilisation, propriétés physicochimiques, stabilité et voies de dégradation naturelles des 3 composés clefs

1.4.1 Atrazine

L'atrazine est un herbicide sélectif⁵ et systémique⁶ couramment rencontré, de la famille des chlorotriazines⁷ utilisés pour éliminer les dicotylédones et les mauvaises herbes (Worthing (1991)). Une description générale de l'atrazine et de ses propriétés physicochimiques est reprise dans le tableau 4.

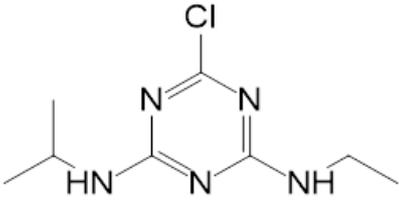
La principale voie d'exposition humaine suspectée serait orale et plus particulièrement via la consommation d'eau potable dans le domaine public. Pour les professionnels et selon AERU (2007), les voies d'exposition seraient une simple inhalation du produit ou un contact direct avec la peau. Etant donné son domaine d'application, l'origine de la contamination des eaux de surface et souterraines provient soit d'une source diffuse comme un ruissellement ou la percolation d'eau en contact avec des terres agricoles, soit d'une source ponctuelle comme un déversement accidentel (voir figure 7).

⁵ Vise un certain type de mauvaises herbes sans impacter les autres.

⁶ Herbicide qui diffuse dans la plante via des points d'entrée comme la racine ou la feuille jusqu'au point d'interaction.

⁷ Les chlorotriazines sont constituées d'un hétérocycle chloré composé de 3 atomes de carbone ainsi que de 3 atomes d'azote.

Tableau 4 : Informations générales sur l'atrazine (Kidd & Hartley (1991); Worthing (1991); Meister (1989); UE (2005b); INERIS (2007))

Paramètres	Données
N° CAS	1912-24-9
Formule brute	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
Nom IUPAC	6-chloro-N-éthyl-N-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
Formule semi-développée	
Poids moléculaire (g.mole ⁻¹)	215,69
Température de fusion (°C)	175-177
Densité (g.cm ⁻³)	1,187
Solubilité dans l'eau (mg.L ⁻¹) (à 20 °C)	30
Log K _{ow} ⁸ (à 20 °C; pH 7)	2,3-2,5
Log K _{oc} ⁹	1,93
BFC ¹⁰	7,7
pK _a (à 25 °C)	1,6
Pression de vapeur (Pa) (à 25 °C)	3,9.10 ⁻⁵
Constante de Henry (H) (Pa.m ³ .mole ⁻¹) (à 25 °C)	1,5.10 ⁻⁴

⁸ Log K_{ow} (Octanol-Water) est appelé « coefficient de partage » : C'est le rapport entre la concentration à l'équilibre d'une substance chimique dans le n-octanol et la concentration en cette même substance dans l'eau.

$$K_{ow} = C_{octanol} / C_{eau}$$

⁹ Log K_{oc} est le coefficient de partage carbone organique/eau (pour les substances organiques). Il s'agit donc du rapport entre la quantité adsorbée d'un composé par unité de masse de carbone organique du sol ou du sédiment et la concentration de ce même composé en solution aqueuse à l'équilibre (exprimé en L/kg).

¹⁰ Le facteur BFC, abréviation de Bioconcentration Factor, désigne le ratio entre la concentration du composé étudié dans le milieu et la concentration dans l'organisme. Ce facteur permet d'établir la bioaccumulation

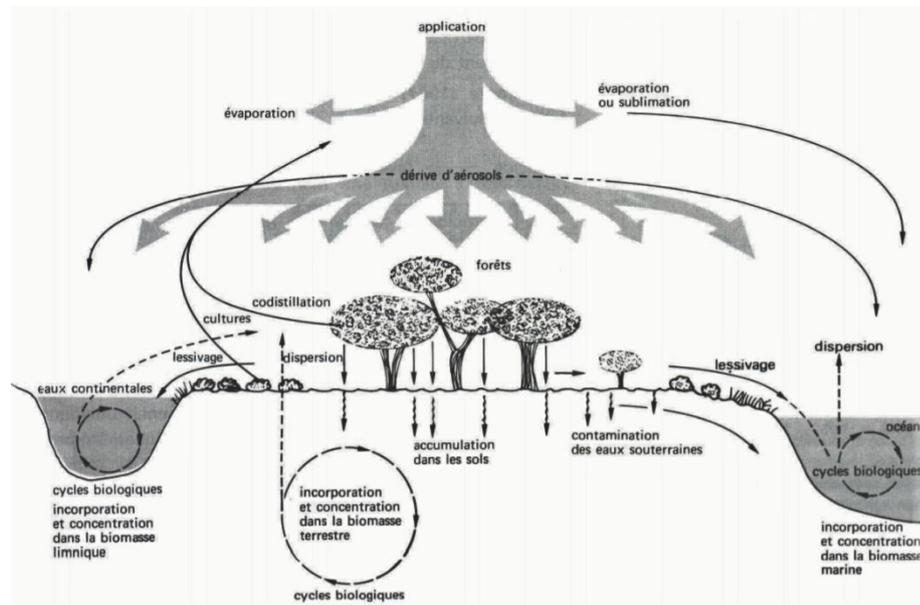


Figure 7 : Voies de contamination générales des eaux de surface et souterraines par les pesticides (Ramade (2012))

WHO (2011) propose une valeur guide de concentration admissible de maximum 100 ppb qui se base sur l'observation chez la femelle du rat de la suppression de l'hormone lutéinisante qui joue un rôle important dans la régulation du cycle œstral.

En 2003, des suspicions d'effet carcinogène ont poussé l'Union Européenne à interdire l'utilisation de ce produit *a contrario* des Etats-Unis qui acceptent toujours son emploi (Le Bé (2016); Gitanjali (2006)). Par ailleurs, des études plus récentes réalisées par la société d'expertise « DHI Water & Environment » sur demande de la Commission Européenne, affirment que l'atrazine présente un effet perturbateur endocrinien. D'autres études comme celles de Casas *et al.* (2010); Sanderson *et al.* (2000); Cocco (2002); Cooper *et al.* (2000) ont également mis en évidence un effet perturbateur endocrinien.

Malheureusement, malgré son interdiction dans l'Union Européenne, l'atrazine et ses sous-produits de dégradation persistent dans l'environnement aquatique et plus spécifiquement dans les eaux souterraines, signe de sa résistance (WHO (2010)). L'origine des sous-produits provient de la dégradation de l'atrazine via diverses voies naturelles de dégradation telles que la photolyse, l'hydrolyse et par la dégradation microbienne dans les sols. Parmi ces 3 chemins possibles de dégradation, l'hydrolyse et la biodégradation dans les sols nécessitent des temps relativement longs par rapport à la photolyse (voir tableau 5).

Tableau 5 : Voies de dégradation naturelles et temps de demi-vie de l'atrazine (AERU (2007))

Voies de dégradation naturelles	Temps de demi-vie (j)
Hydrolyse	86
Microbienne dans les sols (aérobie)	66
Photolyse	2,6

Les sous-produits de dégradation les plus connus sont la déséthyl-atrazine (DEA), la désisopropyl-atrazine (DIA) et la diaminochlorotriazine (DACT), résultats de la désalkylation progressive de l'atrazine, sans oublier l'hydroxyatrazine (HEIT), produit de l'hydrolyse de l'atrazine substituant l'atome de chlore par un groupement OH⁻. La littérature est relativement bien documentée sur les diverses voies de dégradation de l'atrazine. Comme exemple, la voie de photodégradation par photolyse suggérée par Gawlik (1999) est reprise ci-dessous avec comme produit final stable, l'acide cyanurique (cf. figure 8).

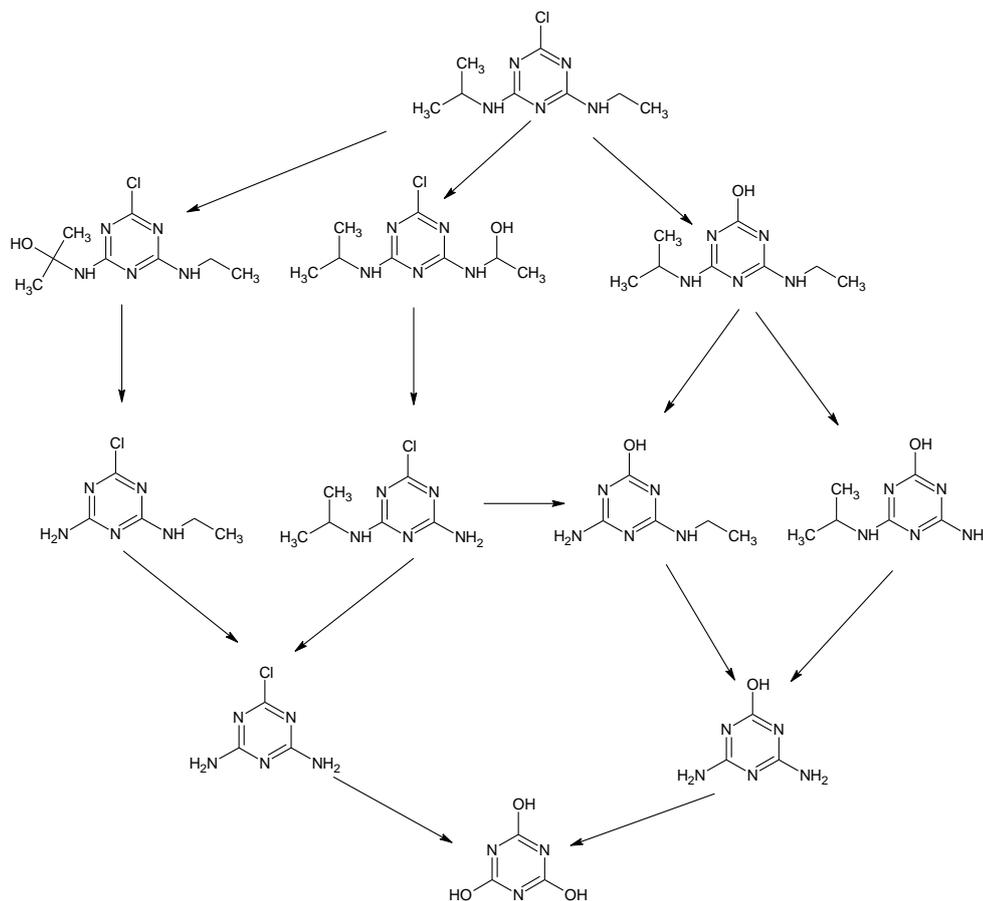


Figure 8 : Voie de dégradation de l'atrazine par photolyse selon Gawlik (1999)

Sur le plan toxicité, les sous-produits de dégradation chlorés jouent sur les mêmes plans que la molécule parente et plus particulièrement sur l'effet

perturbateur endocrinien. L'hydroxyatrazine, quant à elle, aurait un rôle toxique sur le bon fonctionnement des reins.

1.4.2 Bentazone

La bentazone fait également partie de la famille des herbicides sélectifs et plus spécifiquement de la classe chimique des benzothiadiazines¹¹. Elle est généralement utilisée pour accroître les rendements des récoltes de céréales, de maïs, du riz, etc. Son mécanisme d'absorption se fait par le biais des feuilles (Worthing (1991)). Sa structure chimique ainsi que ses propriétés physicochimiques sont reprises au tableau 6.

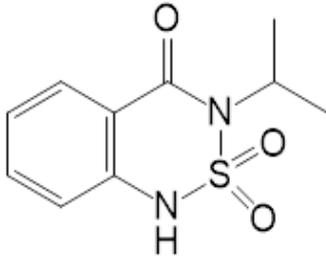
Les propriétés physicochimiques de la bentazone limitent sa pollution uniquement au milieu aqueux. En effet, sa solubilité importante, ses faibles coefficients de partition octanol-eau et d'adsorption dans les sols, favorisent son transport à travers les voies conventionnelles de contamination des eaux de surface et souterraines illustrées à la figure 7.

Les expériences toxicologiques présentées au point 1.3 ont montré que la bentazone présentait un effet perturbateur endocrinien pour des concentrations de l'ordre de 0,24 g.L⁻¹. Garagna *et al.* (2005) ont également constaté un effet perturbateur sur la spermatogénèse de souris. Malgré ces conclusions, ce produit phytosanitaire n'est pas repris dans la stratégie communautaire (Com (1999)¹²) de l'Union Européenne relative aux perturbateurs endocriniens. D'autres aspects toxicologiques ont été repris par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS ou WHO). Dans son rapport, elle préconise une concentration limite à ne pas dépasser de 300 ppb (WHO (2004)).

¹¹ Les composés appartenant à cette famille peuvent être généralement décrits comme étant la juxtaposition d'un benzène avec un hétérocycle composé de deux atomes d'azote, de trois atomes de carbone et d'un atome de soufre.

¹² <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=LEGISSUM:l21277>

Tableau 6 : Informations générales sur la bentazone (WHO (2004); EC (2000); US-EPA (1994); Babut & Bonnet (2001))

Paramètres	Données
N° CAS	25057-89-0
Formule brute	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S
Nom IUPAC	3-isopropyl-2,1,3-benzothiadiazine-4-one-2,2-dioxide
Formule semi-développée	
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	240,3
Température de fusion (°C)	137-139
Densité (g.cm ⁻³) (à 20 °C)	1,5
Solubilité dans l'eau (mg.L ⁻¹) (à 20 °C)	570
Log K _{ow} (à 22 °C et pH 7)	-0,46
Log K _{oc}	1,62
BFC	19
pKa (à 24 °C)	3,28
Pression de vapeur (Pa) (à 20 °C)	1,7.10 ⁻⁴
Constante de Henry (H) (Pa.m ³ .mole ⁻¹) (à 25 °C)	7,2.10 ⁻⁵

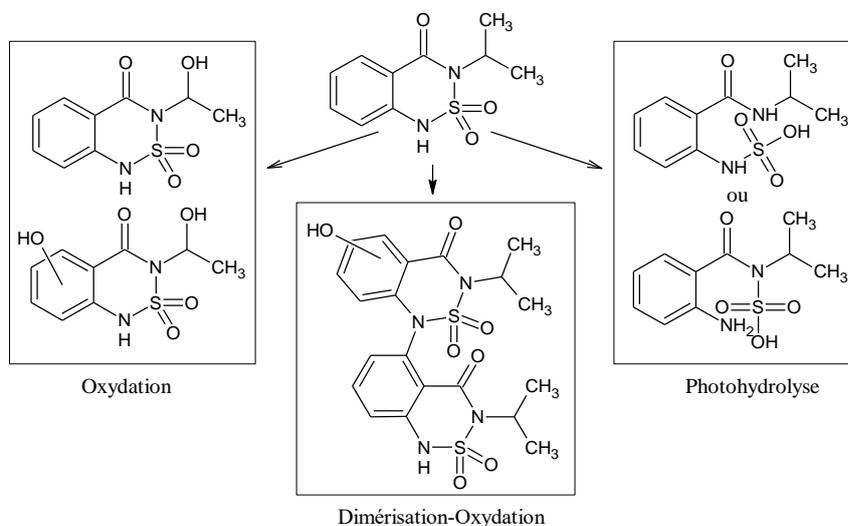
A l'heure actuelle, la bentazone est toujours commercialisée sous différents noms commerciaux comme Basagran[®] (BASF), Laddok[®] (mélange atrazine/bentazone de chez BASF), Adagio[®] (PHYTEUROP) d'où sa forte occurrence dans les eaux de surface et souterraines de certains pays européens (Loos *et al.* (2010)). Comparativement à l'atrazine, la bentazone n'est pas impactée par hydrolyse (cf. tableau 7). Elle est apparemment plus facilement dégradée par les sols mais plus résistante face à la photolyse.

Tableau 7 : Voies de dégradation naturelles et temps de demi-vie de la bentazone (AERU (2007))

Voies de dégradation naturelles	Temps de demi-vie (j)
Hydrolyse	- (stable)
Microbienne dans les sols (aérobie)	20
Photolyse	4

Eyheraguibel *et al.* (2009) propose d'ailleurs un schéma de dégradation illustrant les sous-produits de photolyse identifiés (cf. figure 9).

Malheureusement aucune information n'a été fournie quant à leur toxicité.

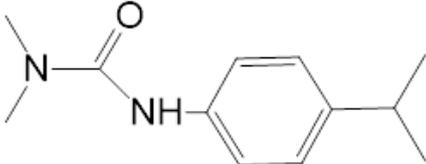
Figure 9 : Sous-produits de photolyse de la bentazone identifiés par Eyheraguibel *et al.* (2009)

1.4.3 Isoproturon

L'isoproturon fait partie de la famille des phénylurées. Comme les deux autres molécules, l'isoproturon est un principe actif utilisé comme herbicide sélectif (dicotylédones et les mauvaises herbes) et systémique. Le tableau 8 illustre quelques caractéristiques générales de la molécule.

A nouveau, étant donné les propriétés de l'isoproturon, la voie majoritaire d'exposition humaine se fait via l'eau de consommation (WHO (2003)).

Tableau 8 : Informations générales sur l'isoproturon WHO (2003); UE (2005a)

Paramètres	Données
N° CAS	34123-59-6
Formule brute	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O
Nom IUPAC	3-(4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée
Formule semi-développée	
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	206,3
Température de fusion (°C)	155-156
Densité (g.cm ⁻³) (à 25 °C)	1,16
Solubilité dans l'eau (mg.L ⁻¹) (à 20 °C)	72
Log K _{ow} (à 25 °C)	2,5
Log K _{oc}	2,14
BFC	3,6
Pression de vapeur (Pa) (à 20 °C)	2,8.10 ⁻⁶
Constante de Henry (H) (Pa.m ³ .mole ⁻¹) (à 25 °C)	1,46.10 ⁻⁵

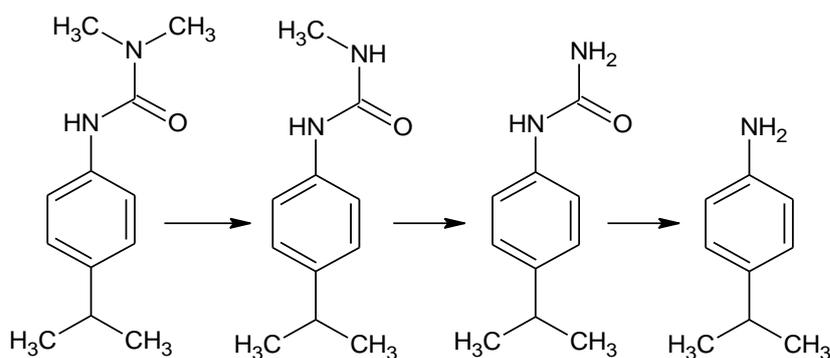
Après recherche, il semblerait que l'isoproturon, commercialisée notamment sous le nom d'Arelon[®], ne soit pas connue pour son effet perturbateur endocrinien. Elle ne figure d'ailleurs pas dans le plan de prévention de l'Union Européenne contre les perturbateurs endocriniens. Parallèlement aux essais toxicologiques *in vitro* menés par le service de l'UMONS, Orton *et al.* (2009) ont découvert un effet perturbateur endocrinien sur l'ovulation amphibienne. Il est important de noter que les concentrations étudiées par le service de Biologie humaine et Toxicologie sont inférieures à celles spécifiées par l'étude de Orton *et al.* (2009), 1 μM (206,3 ppb) contre 62,5 μM (12,89 ppm). Sans prendre en compte l'effet néfaste que nous étudions, l'OMS a publié une valeur de concentration à ne pas dépasser de 9 ppb.

Du point de vue de sa persistance, l'isoproturon afficherait une résistance à l'hydrolyse tout aussi importante que la bentazone avec, en plus, une stabilité plus importante face à la photolyse (voir tableau 9).

Tableau 9 : Voies de dégradation naturelles et temps de demi-vie de l'isoproturon (AERU (2007))

Voies de dégradation naturelles	Temps de demi-vie (j)
Hydrolyse	- (stable)
Microbienne dans les sols (aérobie)	12
Photolyse	48

La principale voie de dégradation naturelle de l'isoproturon serait une dégradation dans les sols via des microorganismes avec pour métabolite majoritaire la déméthylisoproturon correspondant à un clivage des deux groupements méthyles de l'isoproturon (WHO (2003)). Sørensen *et al.* (2003) vont même plus loin en proposant un schéma de dégradation aboutissant à la 4-isopropyl-aniline, capable d'être minéralisée à plus long terme (cf. figure 10) . De premières études toxicologiques révèlent un accroissement de la toxicité juste après le début de la dégradation de l'isoproturon (Tixier *et al.* (2002); Tixier *et al.* (2000)).

Figure 10 : Schéma de dégradation microbienne de l'isoproturon dans les sols agricoles selon Sørensen *et al.* (2003)

1.5 Conclusion

Au vu du nombre de micropolluants organiques persistants répertoriés dans la littérature, une **méthodologie a été appliquée pour sélectionner 20 xénobiotiques prioritaires**. Une **étude toxicologique** menée par le service de Biologie Humaine et Toxicologique de l'UMONS a été réalisée sur l'ensemble de ces composés pour mettre en évidence un éventuel effet perturbateur endocrinien. De cette étude, 3 pesticides, l'**atrazine**, la **bentazone** et l'**isoproturon** ont démontré cet effet toxique et ont donc été sélectionnés comme molécules d'intérêt de cette thèse. Outre leur dénomination commune de pesticide, ces **molécules affichent des structures chimiques différentes**, cycles aromatique (isoproturon), s-triazine (atrazine) et thiadiazine (bentazone) avec différents hétéroatomes (Cl, N, S). Cette **diversité sera intéressante** par rapport à l'**étude du comportement** de ces composés face au **traitement sélectionné**.

Chapitre 2 **Généralités sur les procédés d'oxydation avancée (POA)**

2.1 Introduction

Que cela soit dans les stations d'épuration ou de potabilisation, une série de recherches témoigne de la persistance des micropolluants face aux traitements qui sont conventionnellement exploités (traitement biologique, coagulation/décantation, stérilisation par oxydation, chloration, etc.) (Benotti *et al.* (2009); Loos *et al.* (2013); Ternes *et al.* (2002); Verliefde *et al.* (2007)).

Cette incapacité à éliminer totalement les micropolluants récalcitrants, a joué un rôle important dans le développement de technologies pour répondre à cette problématique.

A l'heure actuelle, trois techniques majeures sont le sujet d'études poussées (figure 11) en vue de leur intégration comme procédé tertiaire.

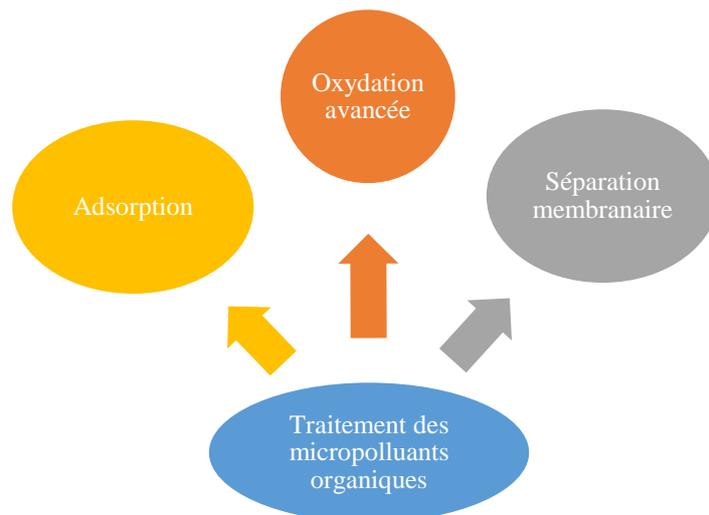


Figure 11 : Principales technologies de traitement des micropolluants organiques persistants

On y trouve notamment l'adsorption réalisée sur un lit fixe ou fluidisé, généralement du charbon actif granulaire. Selon les interactions entre le charbon actif et les micropolluants en phase liquide, ceux-ci se lient physiquement/chimiquement à l'adsorbat. Diverses études démontrent l'efficacité d'un tel traitement face à un nombre important de micropolluants (Altmann *et al.* (2014); De Ridder *et al.* (2009); Rigobello *et al.* (2013); Nam *et al.* (2014)).

Mailler *et al.* (2014) se sont intéressés à la faisabilité d'un tel procédé à l'échelle pilote. L'unité d'adsorption, CarboPlus® (lit fluidisé), a été installée dans une station d'épuration (Colombes, France) en charge de la Seine. Ils concluent à de bons taux d'abattement pour les micropolluants pharmaceutiques et les pesticides. Malheureusement, d'autres molécules telles que les acides perfluorés, les HAPs (hydrocarbures aromatiques polycycliques) et édulcorants artificiels sont faiblement adsorbés.

Les procédés de filtration membranaire (nanofiltration, osmose inverse) exploitent des membranes semi-perméables jouant le rôle de barrière physique face aux micropolluants. Outre l'élimination des micropolluants, la filtration par taille, lui confère aussi des propriétés stérilisantes. Ce genre de procédés implique de travailler à d'importantes pressions et est donc relativement énergivore. Sur l'aspect performances, similairement au procédé par adsorption, des taux importants d'abattement ont été constatés expérimentalement face aux micropolluants (pesticides, pharmaceutiques, etc.), avec toutefois certains MOPs toujours présents dans l'effluent (Lipp *et al.* (2010); Pereira *et al.* (2012); Van Der Bruggen & Vandecasteele (2003); Verliefde (2008)).

Les techniques d'adsorption et de séparation sont semi-sélectives sur base des propriétés physicochimiques des micropolluants (interaction, taille des composés/des pores). Comme il s'agit de méthodes non destructives, les produits adsorbés/filtrés s'accumulent avec pour résultat la saturation de l'adsorbant ou le colmatage des membranes. Il en résulte des déchets qui doivent être valorisés ou détruits suivant une autre méthode (incinération par exemple).

En réponse à cela, les procédés d'oxydation avancée (POAs) se démarquent par la production d'agents oxydants puissants, non sélectifs, capables de minéraliser la totalité de la matière.

2.2 Mécanismes de dégradation de la matière organique

Dans le principe de fonctionnement, la particularité principale des POA est la production de radicaux (OH^\bullet , $O_2^{\bullet-}$, O_2^{2-} , O^\bullet , etc.) dont le potentiel d'oxydation est très élevé, ce qui les distingue des oxydants conventionnels (voir tableau 10). A titre d'exemple, le radical hydroxyle, qui est un oxydant relativement puissant et non sélectif, présente un potentiel d'oxydation de 2,81 V, supérieur à la valeur

1,51 V du KMnO_4 couramment utilisé pour oxyder la matière organique, le fer et le manganèse, etc. De plus, le tableau 11 relate une vitesse d'oxydation 10^9 fois plus élevée que celle de l'ozone dont le pouvoir oxydant est également élevé (2,07 V).

Tableau 10 : Potentiels d'oxydoréduction de quelques oxydants tiré de Zaviska *et al.* (2009)

Couple rédox	Réactions	Potentiel, (V/ENH), 25 °C	Références
Cl_2/Cl^-	$\text{Cl}_2 (g) + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,36	Doré (1989)
Br_2/Br^-	$\text{Br}_2 (l) + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$	1,06	Doré (1989)
I_2/I^-	$\text{I}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{I}^-$	0,53	Doré (1989)
$\text{OH}^*/\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^* + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,81	Schaller (1996)
O_3/O_2	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07	Guivarch (2004)
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,77	Doré (1989)
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,51	Doré (1989)
$\text{HClO}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49	Doré (1989)
$\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$	$\text{ClO}_2 + e^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	0,95	Doré (1989)
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 e^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}$	2,05	Doré (1989)

Tableau 11 : Comparaison des constantes cinétiques d'oxydation par rapport à l'ozone de quelques composés organiques tiré de Parsons (2004)

^a Hoigné & Bader (1983) et ^b Farhatziz; & Ross (1977)

Composés organiques	Constantes cinétiques ($\text{L}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	
	O_3^{a}	OH^{b}
Benzène	2	$7,8\cdot 10^9$
Toluène	14	$7,8\cdot 10^9$
Chorobenzène	0,75	$4\cdot 10^9$
Trichloroéthylène	17	$4\cdot 10^9$
Tetrachloroéthylène	< 0,1	$1,7\cdot 10^9$
<i>n</i> -Butanol	0,6	$4,6\cdot 10^9$
<i>t</i> -Butanol	0,03	$0,4\cdot 10^9$

D'après Striolo (1992), le mode de dégradation des molécules organiques par le radical hydroxyle peut se réaliser selon deux mécanismes, suivant la nature du composé organique (Munter (2001)).

Pour les composés avec une forte densité d'électrons comme les alcènes et les aromatiques, on observe une réaction d'addition électrophile sur le substrat organique (R) :



Par exemple, la figure 12 reprend les mécanismes d'oxydation possibles proposés par Morales-Roque *et al.* (2009) pour le phénol.

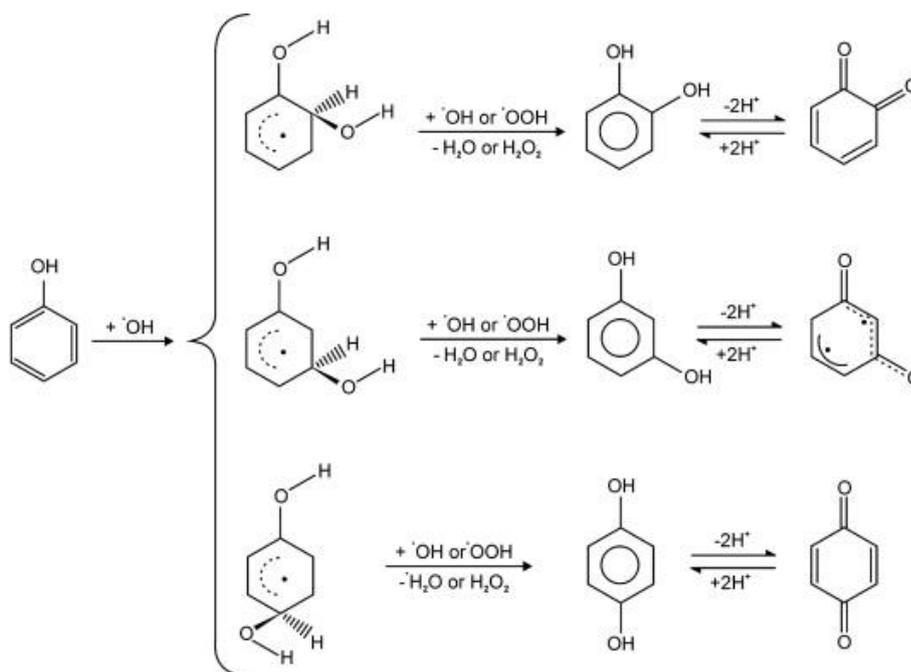
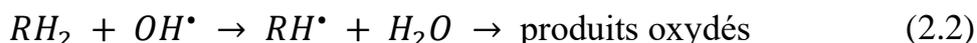


Figure 12 : Mécanismes d'oxydation du phénol par le radical hydroxyle (Morales-Roque *et al.* (2009))

Dans le cas de composés aliphatiques ou d'alcools, un atome d'hydrogène est arraché par un radical hydroxyle :



Munter (2001) expose le cas du méthanol qui suit cette voie d'oxydation (voir figure 13) :

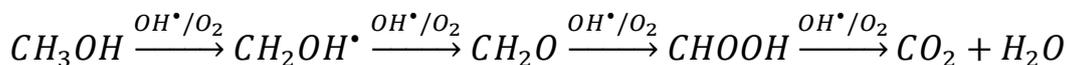
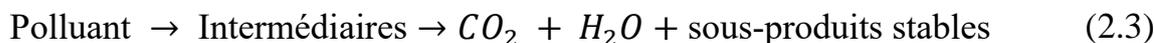


Figure 13 : Mécanisme d'oxydation du méthanol

Dans le cas de composés comprenant plusieurs fonctions chimiques différentes, les mécanismes sont plus complexes. Par exemple, les composés organiques contenant un groupement amide ou urée comme les herbicides et les insecticides, ont tendance à subir une hydroxylation des groupements aromatiques, une oxydation des alkyles et une hydrolyse de la fonction amide ou urée. Malheureusement, jusqu'à aujourd'hui, il existe très peu de renseignements quant au mécanisme expliquant la rupture d'une liaison C-N (Jenks (2013)).

La finalité de ces techniques d'oxydation est la minéralisation complète de la matière organique. Malheureusement, pour certains composés et selon le traitement POA, il subsiste des sous-produits de dégradation stables ou des intermédiaires qu'il est nécessaire de limiter.



Un exemple concret est celui de l'atrazine qui se dégrade en deux produits stables, l'amméline (4,6-diamino-2-hydroxy-1,3,5-triazine) et la déséthyl-désopropylatrazine, lorsqu'elle est mise en présence d'ozone et de peroxyde d'hydrogène (Nélieu *et al.* (2000)).

2.3 Classification des procédés

La production des radicaux hydroxyles est possible selon de multiples voies. La figure 14 reprend une classification de l'ensemble des procédés POAs qui sont décrits dans la littérature.

Dans cet ensemble vaste de techniques, on distingue notamment deux grandes catégories que sont les procédés en phase homogène et ceux en phase hétérogène. Ces deux classes peuvent être également subdivisées en 2 sous-catégories selon l'utilisation ou non d'énergie pour améliorer la production d'oxydants radicalaires et donc le traitement de l'eau.

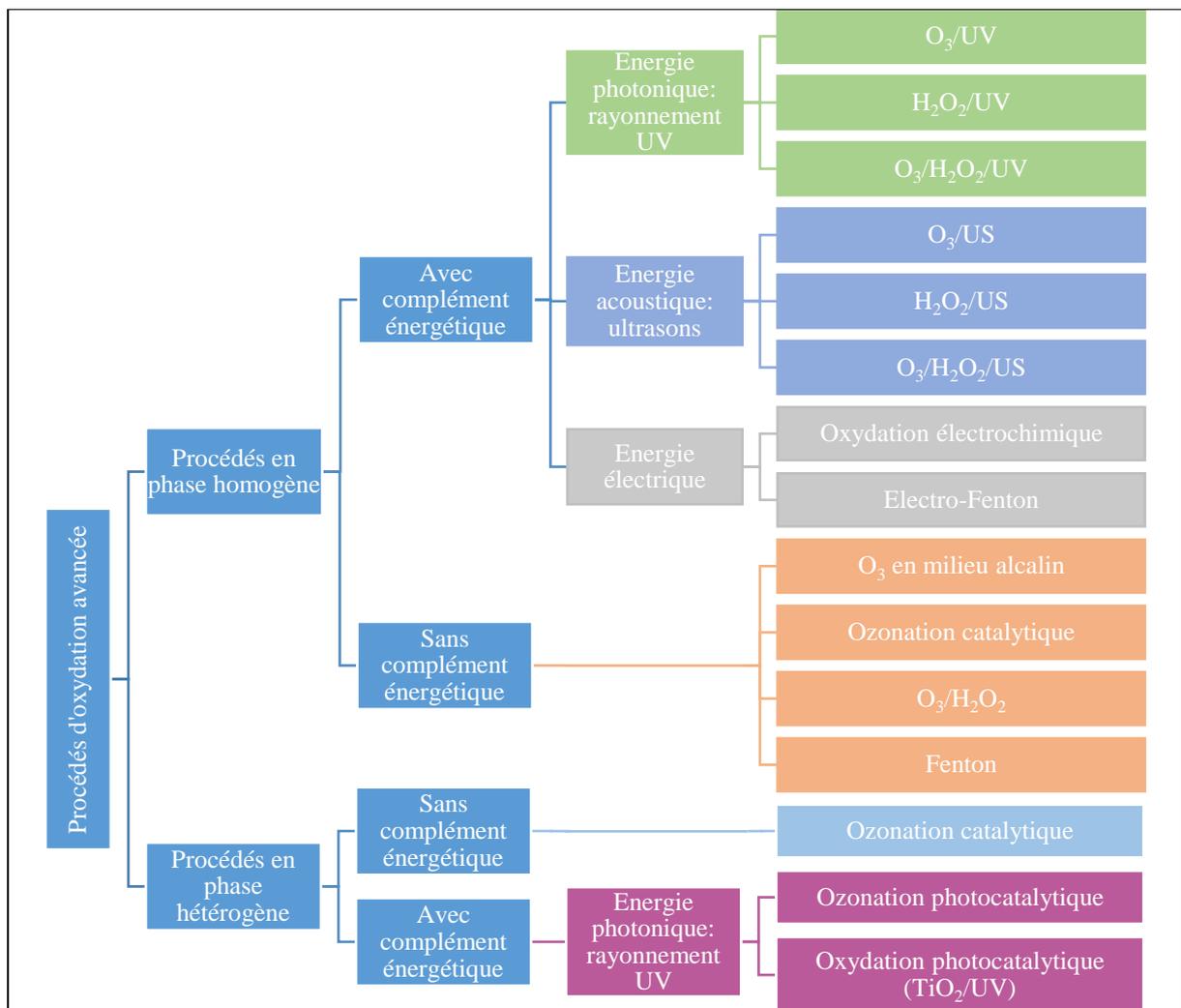


Figure 14 : Classification des différents procédés d'oxydation avancée (POA) (Inspiré de Poyatos *et al.* (2010))

2.4 Différences entre POA en phase homogène et en phase hétérogène

2.4.1 Phase homogène

Les procédés d'oxydation en phase homogène se réfèrent aux diverses techniques impliquant l'utilisation de réactifs qui se mélangent à l'eau. En toute part du système, les réactifs génèrent des radicaux oxydants tels que les radicaux hydroxyles qui oxyderont la matière organique. Ainsi que le montre la figure 14, l'ozone et l'eau oxygénée, tous deux des réactifs capables de produire des oxydants radicalaires, sont à la base de la majeure partie des traitements existants que cela soit sans ou avec utilisation d'énergie complémentaire.

Dans ce dernier cas, l'apport d'énergie supplémentaire sous forme de rayonnement lumineux, d'ultrasons ou, d'énergie électrique aux traitements de base (O_3 , H_2O_2/O_3 , Fenton), amène un gain important dans l'efficacité de dégradation des polluants organiques. Ceci a été notamment observé par Gogate (2008) dans le cas d'ultrasons et par Garoma & Gurol (2004) lors de l'utilisation d'UV.

D'autres procédés homogènes, comme c'est le cas pour le procédé Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) et l'ozonation catalytique, requièrent l'addition d'un catalyseur (en phase homogène) venant promouvoir la vitesse de décomposition de l' O_3 et de l' H_2O_2 , ce qui rend ces procédés plus performants que les traitements envisagés seuls.

Le tableau 12 reprend les principaux avantages et inconvénients rencontrés lors d'utilisation de certains POAs en phase homogène.

Pour plus de détails sur les principes théoriques que chaque procédé d'oxydation homogène exploite, le lecteur est invité à lire l'annexe D à la page 221. Un aperçu des performances de dégradation du phénol pour quelques procédés en phase homogène est également donné à l'annexe E, page 241.

Tableau 12 : Avantages et inconvénients de quelques POAs en phase homogène pour le traitement des eaux et des effluents (Zaviska *et al.* (2009))

Techniques	Avantages	Inconvénients
O ₃ /UV	<ul style="list-style-type: none"> • Pouvoir oxydant important • Facilité de mise en œuvre • Production complémentaire d'H₂O₂ 	<ul style="list-style-type: none"> • Traitement onéreux • Réaction limitée par le transfert de masse • Efficacité et durée de vie des lampes UV limitées • Minéralisation souvent incomplète et sous-produits inconnus
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	<ul style="list-style-type: none"> • Décoloration rapide de la solution et bonne minéralisation des colorants organiques 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiert un apport constant en H₂O₂ • Régénération limitée du catalyseur (réaction Fenton-Like) • Transport, stockage et manipulation de H₂O₂
H ₂ O ₂ /UV	<ul style="list-style-type: none"> • Forte concentration en radicaux hydroxyles produits par rupture homolytique via la photolyse 	<ul style="list-style-type: none"> • Transport, stockage et manipulation de H₂O₂ • Efficacité et durée de vie des lampes UV limitée • Faible coefficient d'absorption des UV par H₂O₂ • Production de sous-produits inconnus
Electro-oxydation	<ul style="list-style-type: none"> • Action efficace, directe et indirecte du courant électrique sans besoin de réactifs complémentaires. 	<ul style="list-style-type: none"> • Efficacité du courant diminue au cours du traitement, réaction parasite (formation d'O₂ moléculaire)
US (ultrason)	<ul style="list-style-type: none"> • Très bon transfert de masse et implication de plusieurs modes de dégradation : pyrolyse, radicaux hydroxyles, etc. 	<ul style="list-style-type: none"> • Procédé coûteux ; très sensible aux caractéristiques de l'effluent

2.4.2 Phase hétérogène

Les procédés d'oxydation en phase hétérogène se distinguent par l'utilisation d'un catalyseur solide au sein de la phase fluide. En comparaison avec les systèmes homogènes, de tels systèmes présentent l'avantage de pouvoir séparer le catalyseur de l'effluent traité pour être réutilisé.

On distingue trois classes de catalyseurs : les métaux, les oxydes métalliques, et les organométalliques.

Pour des performances optimales, le catalyseur se doit de répondre à plusieurs critères primordiaux qui feront de lui un catalyseur performant sur le long terme (Matatov-Meytal & Sheintuch (1998)):

- présenter une forte activité catalytique ;
- être non sélectif vis-à-vis d'une large gamme de molécules organiques ;
- être physiquement et chimiquement stable pour éviter toute désactivation ou empoisonnement du catalyseur ;
- être mécaniquement stable, c'est-à-dire résistant face à l'érosion hydraulique et à l'attrition ;

Dans le cas des oxydes métalliques, le catalyseur se présente couramment à l'état de poudre dont l'exploitation peut être directe, c'est-à-dire en suspension, ou supportée sur un substrat (billes, plaques, fibres, etc.) assurant un contact intime avec la phase à traiter.

Les réacteurs exploitant du catalyseur en suspension sont les réacteurs les plus couramment rencontrés. La suspension est maintenue par le biais d'une agitation (agitation magnétique, mécanique, etc.) ou l'introduction d'un flux gazeux.

Cette utilisation directe du catalyseur séduit pour plusieurs raisons. En effet, la mise en œuvre de la catalyse est simple puisque le catalyseur est tout simplement ajouté à l'eau traitée. De plus, les particules de catalyseur étant libres, ces dernières exposent une surface de contact bien plus importante que les supports catalytiques, ce qui se traduit par une activité et une efficacité supérieures.

Toutefois, des technologies plus complexes et coûteuses doivent être mises en place pour séparer le catalyseur, ce qui n'est pas le cas pour les catalyseurs supportés.

En outre, grâce à cette séparation *in situ* dans le réacteur, le procédé peut fonctionner en continu.

Le tableau 13 résume les avantages et inconvénients de ces deux modes de mise en œuvre du catalyseur.

Tableau 13 : Avantages et inconvénients des réacteurs à suspension photocatalytique/photocatalyseur supporté Chong *et al.* (2010); De Lasa *et al.* (2005); Wang *et al.* (2007); Sivaiah & Majumder (2013)

	Avantages	Inconvénients
Catalyseur en suspension	<ul style="list-style-type: none"> • Une surface développée par unité de volume importante d'où un excellent contact avec la solution à traiter • Mise en œuvre simple d'où un investissement potentiellement plus faible • Très bon transfert de chaleur • Quantité de photocatalyseur utile moindre que pour un photocatalyseur supporté • Faisabilité à une échelle plus importante plus probable étant donné les meilleures performances • Possibilité de modifier les performances par ajout/retrait de photocatalyseur • Pas de limitation de transfert massique 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessite une séparation • Phénomène d'attrition du photocatalyseur • Diffusion importante de la lumière
Catalyseur supporté	<ul style="list-style-type: none"> • Possibilité de travailler en continu • Pas de besoin de recourir à une unité de récupération du catalyseur • Possibilité de coupler le catalyseur à un adsorbant pour améliorer les performances 	<ul style="list-style-type: none"> • Illumination de la totalité du photocatalyseur compliquée • Pertes de charge significatives • Encrassement ou relargage du catalyseur (attrition) • Limitation de transfert de matière • Faible surface catalytique disponible

Dans cette branche où l'utilisation d'un catalyseur est un critère majeur, on retrouve notamment l'ozonation catalytique qui ne requiert pas d'apport énergétique complémentaire. A l'opposé, comme leur nom l'indique, les traitements tels que l'ozonation photocatalytique et l'oxydation photocatalytique sont dépendants d'une irradiation lumineuse pour être activés.

Plus de renseignements sur le fonctionnement de la dégradation par ozonation catalytique et photocatalytique sont fournis à l'annexe F.

2.4.3 Sélection de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est une technique débouchant sur de multiples applications telles que le traitement de l'air, de l'eau (Piscopo *et al.* (2001)), la stérilisation, la désactivation de cellules cancéreuses (Cai *et al.* (1992)), la production d'hydrogène (Borgarello *et al.* (1981) ou encore la conversion de CO₂ (Wang *et al.* (2015)).

Depuis les années 80, la photocatalyse hétérogène et plus particulièrement l'oxydation photocatalytique, a été investiguée comme une technique prometteuse dans le domaine du traitement de l'eau et de l'air (Adesina (2004); Gaya & Abdullah (2008); Ibadon & Fitzpatrick (2014); Malato *et al.* (2009)).

A la différence des autres POAs (UV/O₃, UV/H₂O₂, etc.), la dégradation par photocatalyse hétérogène séduit par la non-nécessité de recourir à des réactifs (O₃ et H₂O₂) pour produire les radicaux oxydants, ce qui évite tous les problèmes liés à leurs coûts et à leur stockage. En outre, ce traitement s'avère capable de minéraliser une large gamme de composés organiques, y compris des pesticides et les surfactants, comme illustré au tableau 14.

Sa facilité d'exploitation dans des conditions opératoires ambiantes est également un critère qui pourrait être grandement apprécié par les industries et stations de traitement de l'eau qui se tourneraient vers cette technologie.

Du côté du photocatalyseur, la littérature fait référence à quelques semi-conducteurs comme des oxydes métalliques (TiO₂, ZnO, ZrO₂, CeO₂, etc.) mais aussi des sulfures métalliques (CdS, ZnS, etc.) (Herrmann (1999)). Le photocatalyseur le plus connu et le plus étudié dans le cas du traitement de l'eau est le dioxyde de titane (TiO₂) (Zaviska *et al.* (2009); Herrmann (1999)) qui est facilement disponible et donc peu coûteux.

La principale contrainte de l'exploitation d'un tel procédé est le coût lié à la consommation d'énergie électrique pour produire l'irradiation nécessaire à l'activation du photocatalyseur. Ce constat apparaît clairement dans l'étude économique menée par Mahamuni & Adewuyi (2010) qui attribue la majorité des coûts d'exploitation estimés à l'électricité.

D'un autre côté, et c'est également pour cela que la photocatalyse hétérogène séduit, l'utilisation du soleil ou d'autres énergies renouvelables peut jouer favorablement sur la balance économique.

Tableau 14 : Exemples de polluants minéralisés par photocatalyse, proposés par Zaviska *et al.* (2009)

	Classes	Exemples
Familles chimiques	Alcanes	Méthane, isobutane, heptane, cyclohexane, paraffine
	Haloalcanes	Mono-, di-, tri-, tétrachlorométane, tribromoéthane
	Alcools	Méthanol, iso-propyl alcool, glucose, sucrose
	Acides carboxyliques	Formique, éthanoïque, diméthyléthanoïque, oxalique
	Alcènes	Propène, cyclohexène
	Haloalcènes	Perchloroéthène, dichloroéthène, 1,1,2-trichloroéthène
	Aromatiques	Benzène, naphtalène
	Haloaromatiques	(Di)-chlorobenzène, bromobenzène
	Nitrohaloaromatiques	3,4-dichloronitrobenzène
	Phénols	Phénol, hydroquinone, catéchol, méthylcatéchol, crésol
	Halophénols	Pentachlorophénol, fluorophénol, difluorophénol
	Acides carboxyliques aromatiques	Benzoïque, aminobenzoïque, phtalique, salicylique, hydroxybenzoïque, chlorohydroxybenzoïque
Polymères	Polyéthylène, PVC	
Types de composés	Surfactants	SDS (dodécylsulfate de sodium), polyéthylène glycol, dodécyl benzène, sulfonate, triméthylphosphate
	Herbicides	Méthyl viologen, atrazine, simazine, prometon, propetryne et bentazone
	Pesticides	DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane), parathion, lindane
	Colorants	Bleu de méthylène, rhodamine B, orange de méthyle

2.5 Conclusion

Différentes techniques ont été et sont toujours en cours de développement pour répondre à la problématique de pollution des eaux naturelles par les MOPs. Parmi les techniques actuelles de traitement des MOPs, les procédés d'oxydation avancée (POAs) affichent des avantages notables tels que la possibilité de minéraliser complètement les polluants d'intérêt et la non-nécessité de conditions opératoires contraignantes.

La famille des POA regroupe ainsi un nombre important de techniques qui produisent des agents oxydants puissants. **La photocatalyse hétérogène, pourvu qu'elle soit correctement appliquée, se démarque par son efficacité, sa simplicité, l'absence de contraintes liées à des réactifs complémentaires et son respect de l'environnement.** Cette mise en œuvre adéquate constitue l'objet de la suite de ce travail.

Chapitre 3 **Mise en œuvre de la photocatalyse hétérogène dans le traitement de l'eau**

3.1 Introduction

La photocatalyse est le résultat de l'interaction entre un catalyseur (un semi-conducteur) et un rayonnement lumineux. Les concepts théoriques, mécanismes réactionnels qu'elle génère, méritent qu'on y prête une attention particulière afin de mieux comprendre son fonctionnement. Cela est aussi vrai pour le photocatalyseur dont la nature et le mode de mise en œuvre influent sur les capacités du traitement par photocatalyse.

3.2 Fondements théoriques

3.2.1 Activation du semi-conducteur

Les matériaux isolants, les métaux et les semi-conducteurs sont caractérisés par une bande d'énergie, nommée bande de valence, dans laquelle se répartissent les électrons suivant une énergie croissante. A la fin de la répartition de ceux-ci dans la couche externe de valence, les semi-conducteurs et les isolants se distinguent des conducteurs par la présence dans leur structure électronique, d'une bande de conduction, séparée de la bande de valence par un écart énergétique appelé « gap », moins élevé pour un semi-conducteur que pour un isolant. Dans le cas d'un conducteur, les deux bandes se chevauchent. La figure 15 illustre la structure en bandes de ces différents matériaux.

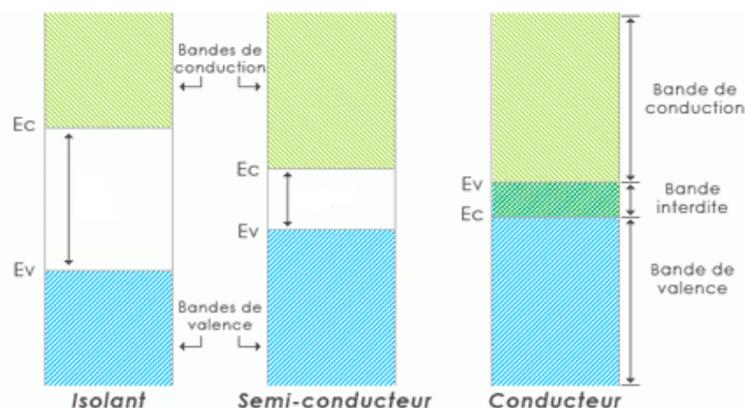


Figure 15 : Structure des bandes d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un conducteur¹³

Pour passer à une bande d'énergie supérieure, les électrons doivent être « excités » par le biais de l'apport d'une énergie extérieure telle que de l'énergie thermique, électrique ou photonique. La figure 16 illustre le positionnement énergétique des bandes de conduction et de valence de quelques semi-conducteurs dont le TiO_2 sous diverses formes cristallographiques (rutile et anatase).

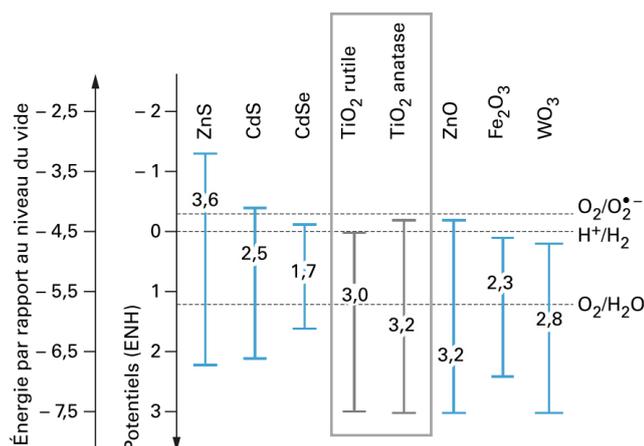


Figure 16 : Position des bandes de conduction et de valence de quelques semi-conducteurs plongés dans un électrolyte aqueux à pH= 1 (Guillard *et al.* (2011))

De ce fait, lorsqu'un semi-conducteur est soumis à une irradiation lumineuse dont l'énergie, définie mathématiquement par le produit $h\nu$, est supérieure à l'énergie du gap (E_g), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction en laissant derrière lui un déficit électronique communément appelé « trou » (h^+). Pour le TiO_2 , sous sa forme anatase dont l'énergie du gap est de 3,2 eV, nous pouvons aisément lier cette énergie à une longueur d'onde (λ) grâce à la relation de Planck.

¹³ Extrait de : <http://www.futura-sciences.com/magazines/matiere/infos/dico/d/chimie-theorie-bandes-5040/>

$$E_{g,P}(\text{J.photon}^{-1}) = h.v = \frac{h.c}{\lambda} \quad (3.1)$$

avec :

- $E_{g,P}$, l'énergie du gap en (J.photon^{-1}) ;
- c , la vitesse de la lumière ($2,998.10^8 \text{ m.s}^{-1}$) ;
- h , la constante de Planck ($6,626.10^{-34} \text{ J.s.photon}^{-1}$) ;
- λ , la longueur d'onde (m) ;
- ν , la fréquence de la radiation (s^{-1}).

En sachant qu'un joule correspond à $6,24.10^{18} \text{ eV}$, nous obtenons la relation finale :

$$\lambda \text{ (nm)} = \frac{1239,8}{E_g \text{ (eV)}} \quad (3.2)$$

Pour une valeur E_g de 3,2 eV pour le TiO_2 anatase, nous obtenons une longueur d'onde de 387 nm appartenant au domaine spectral des UV (cf. figure 17). Sous sa forme rutile, le gap est légèrement plus faible (3,0 eV), ce qui, au vu de la relation (3.2), déplace la longueur d'onde vers une valeur plus élevée de 413 nm appartenant au domaine du visible. En établissant ce même calcul à l'ensemble des semi-conducteurs repris dans la figure 16, la gamme spectrale d'activation s'étend du domaine du visible (CdSe , CdS , Fe_2O_3 , WO_3 et le TiO_2 sous sa forme rutile) jusqu'aux UVA (TiO_2 (anatase), ZnO et ZnS).

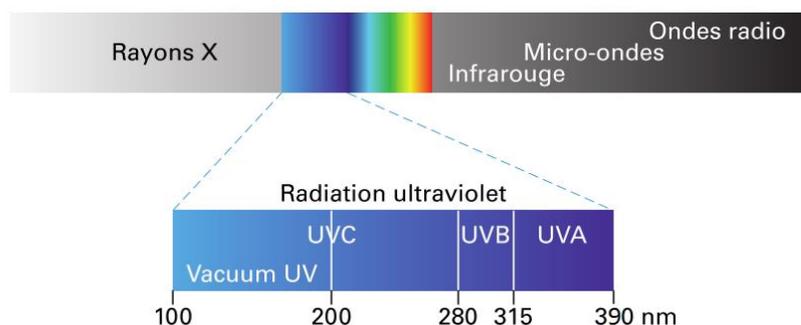


Figure 17 : Domaines spectraux d'un rayonnement électromagnétique (Guillard *et al.* (2011))

En parallèle à cette remarque et au point 2.4.3, 49 % de l'énergie totale du soleil se retrouve dans le spectre visible (cf. figure 18, illustration du spectre solaire). Le soleil constitue ainsi une ressource « gratuite » disponible, ce qui ajoute une plus-value non négligeable à l'utilisation de la photocatalyse comme traitement.

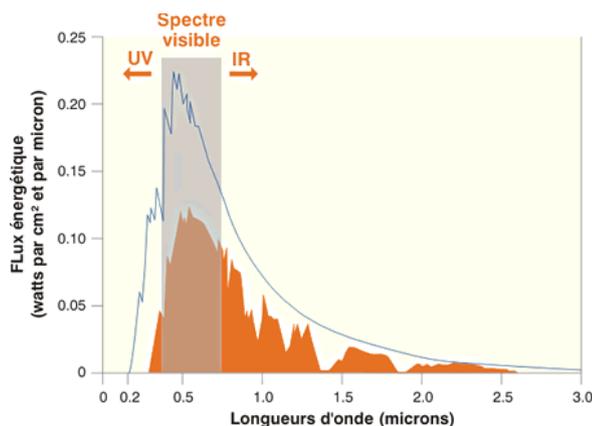


Figure 18 : Répartition énergétique du spectre solaire

Malheureusement, comme nous le verrons par après, le TiO_2 , photocatalyseur très efficace, ne peut exploiter le domaine visible, c'est pourquoi de nombreuses études se focalisent sur le dopage du TiO_2 avec des éléments comme C, N, S ou des ions de métaux de transition (Ag, Fe, etc.) pour engendrer un shift du spectre d'activation (Malengreaux *et al.* (2014); Khatamian *et al.* (2012); Barakat *et al.* (2005)).

3.2.2 Mécanismes généraux

De façon générale, la (photo)catalyse hétérogène en milieu liquide ou gazeux peut être décomposée en 5 grandes étapes :

1. Transfert des réactifs au sein du fluide vers la surface du (photo)catalyseur ;
2. Adsorption d'au moins un réactif (chimisorption);
3. Réaction spécifique du réactif adsorbé;
4. Désorption du ou des produits;
5. Diffusion des produits au sein de la phase fluide.

Lorsqu'un photon $h\nu$ d'énergie suffisante est absorbé par le semi-conducteur (SC), une paire électron-trou (e^-/h^+) est créée:



Pour donner une idée de la durée de vie moyenne d'un trou (h^+) et d'un électron produits dans un échantillon de TiO_2 colloïdal, il faut savoir que ces entités subsistent pendant des laps de temps relativement courts et qui sont respectivement de 250 ns et 30 ps.

A la suite de cela, divers chemins réactionnels sont possibles; une première possibilité est la recombinaison directe de cette paire électron-trou ou indirecte via d'autres électrons ou trous aboutissant à un dégagement thermique ou photonique sans engendrer de réactions chimiques.

Dans le cas où ces charges atteignent la surface du photocatalyseur, celles-ci interagissent avec des molécules adsorbées via des réactions d'oxydo-réduction. Si la molécule adsorbée (A) à la surface du photocatalyseur est susceptible de recevoir un électron, alors une réduction a lieu :



Parallèlement, si une autre molécule adsorbée (B) à la surface est susceptible de transférer un électron qui se combinera avec un trou (h^{+}), une oxydation a lieu :



Une illustration du mécanisme d'activation ainsi que des réactions d'oxydo-réduction est reprise à la figure 19.

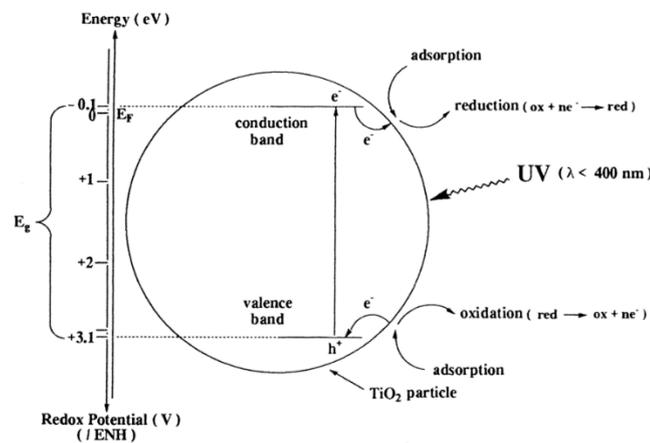


Figure 19: Bandes d'énergie, activation d'une particule sphérique de TiO_2 et réactions d'oxydoréduction (Herrmann (1999))

En résumé, dans des conditions expérimentales données (température, pression, pH et solvant), des réactions d'oxydo-réduction sont thermodynamiquement possibles à condition que les potentiels redox des molécules adsorbées ($E_{A_{ads}^{\circ}/A_{ads}^{\circ-}}$ et $E_{B_{ads}^{\circ+}/B_{ads}^{\circ-}}$) soient compris entre E_{BC} et E_{BV} , respectivement le potentiel de la bande de conduction et celui de la bande de valence du semi-conducteur.

3.2.3 Application des mécanismes au traitement de l'eau

Dans le cas du traitement de l'eau, c'est généralement l'oxygène qui s'adsorbe pour être ensuite réduit en radical anion superoxyde :



¹⁴ Electrode normale d'hydrogène



Toutefois, il faut rappeler que des sous-produits peuvent subsister si l'installation exploitant la photocatalyse est mal dimensionnée (temps insuffisant à la minéralisation) ou si un sous-produit s'avère être stable.

3.3 Le TiO₂ comme photocatalyseur

Comme cela a été vu au point 2.4.3, le dioxyde de titane est le photocatalyseur le plus couramment utilisé et étudié dans le domaine du traitement de l'eau (Guillard *et al.* (2011); Parra *et al.* (2004); Dung *et al.* (2005); Okamoto *et al.* (1985)), de l'air mais aussi des films autonettoyants. En effet, il séduit par bien des avantages tels que sa disponibilité, son faible coût, son inertie chimique et biologique, sa photostabilité dans l'air et dans l'eau. On retrouve aussi le TiO₂ dans d'autres domaines d'application tels que la production de dihydrogène, les médicaments, la peinture industrielle, l'élimination de microorganismes, les produits alimentaires (Haque *et al.* (2012)).

3.3.1 Formes cristallographiques

D'un point de vue cristallographique, le dioxyde de titane est disponible sous 3 formes différentes : anatase, brookite et rutile. Les deux premières formes cristallographiques sont métastables et peuvent se transformer en rutile par échauffement, 400 - 1200 °C d'après Hanaor & Sorrell (2011).

La figure 21 présente ses différentes formes dont les propriétés chimiques et physiques sont différentes. Au vu de la figure 16 reprenant les potentiels des bandes de conduction et de valence pour les deux formes de TiO₂ (anatase et rutile), il est évident que la forme cristallographique influe sur le niveau d'énergie des bandes.

Malgré un gap énergétique plus important limitant l'exploitation du rayonnement solaire, l'anatase est, parmi les formes à l'état pur, la phase cristallographique la plus photoactive. La phase brookite, quant à elle, semble avoir été nettement moins étudiée en raison de la difficulté à obtenir une phase pure. Une étude récente menée par Ismail *et al.* (2010) relate sa bonne activité photocatalytique pour dégrader l'acide dichloroacétique mais restant toutefois inférieure à celle de la phase anatase.

Le TiO₂ est donc principalement disponible sous la forme d'une poudre blanche composée de particules, anatase/rutile selon le produit, dont la taille n'excède pas 300 nm. Une liste de quelques produits commerciaux et de leurs caractéristiques est présentée au tableau 15.

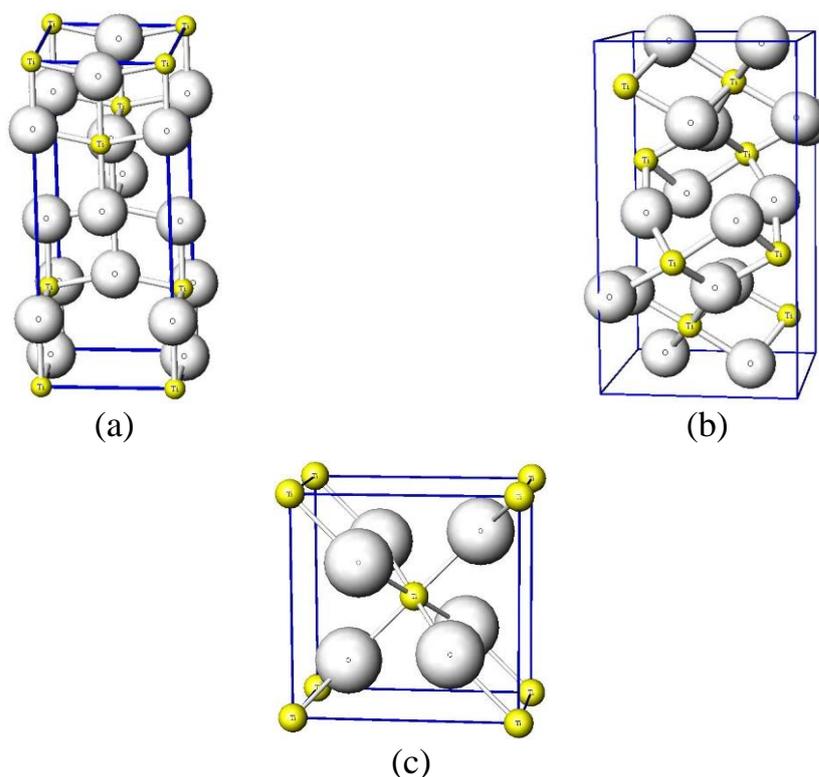


Figure 21 : Structures cristallographiques du TiO₂¹⁵ : (a) anatase, (b) brookite et (c) rutile

A la différence d'une recombinaison directe comme cela est le cas pour la forme rutile, la désexcitation de l'électron est assistée par un phonon avant de pouvoir se recombinaison avec un trou (h^+) de la bande de valence. Cette simple étape supplémentaire se traduit par un temps de vie de la paire e^-/h^+ beaucoup plus importante pour la forme anatase.

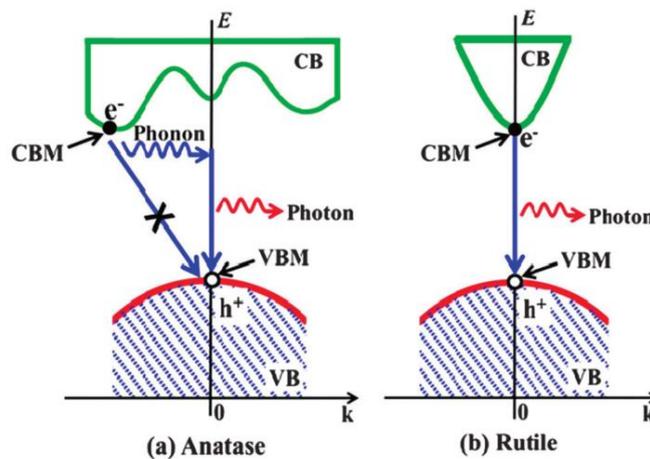
Au regard de la surface spécifique des différentes formes commerciales (voir tableau 15), il serait judicieux de penser que les formes commerciales de TiO₂ affichant la plus grande surface spécifique (anatase : PC500 et UV100) soient les plus efficaces.

Cependant, de multiples essais de photodégradation par le TiO₂ sur des herbicides et des pesticides menés par Singh *et al.* (2003); Rahman & Muneer (2005); Qamar & Muneer (2005) l'infirmement. Effectivement, l'ensemble de ces études portait sur les poudres photocatalytiques P25, PC500, UV100 et TTP dont les résultats montraient que l'efficacité photocatalytique suivait l'ordre décroissant suivant : P25 (anatase/rutile) > UV100 (anatase) > PC500 (anatase) > TTP (anatase).

¹⁵ http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html

Tableau 15 : Liste de quelques TiO₂ commerciaux et de leurs caractéristiques (Xekoukoulotakis *et al.* (2010))

Nom commercial du TiO ₂	Forme cristallographique A : anatase R : rutile	Aire spécifique BET (m ² /g)	Taille des particules (nm)	Fournisseur
Aéroxide [®] P25 (anciennement Degussa [®] P25)	75 % A:25 % R	50	21	Evonik
Hombikat UV 100	A > 99 %	< 250	5	Sachleben Chemie GmbH
Millennium PC 50	A > 97 %	45 – 55	20 – 30	Millennium
Millennium PC 100	A > 95 %	80 – 100	15 – 25	Inorganic
Millennium PC 105	A > 95 %	75 – 95	15 – 25	Chemicals
Millennium PC 500	A > 75 %	< 300	5 – 10	
Aldrich	A > 99 %	190 – 290	15	Aldrich
Tronox A-K-1	A > 97 %	90	20	Kerr-McGee
Tronox TR-HP-2	99,7 % R	7	Non déterminé	Chemicals LLC
Tronox TR	99,5 % R	5.5	300	

Figure 22 : Comparaison du processus de recombinaison de la paire e⁻/h⁺ pour la forme anatase et rutile

Cette activité photocatalytique plus élevée de la part de l'Aéroxide[®] P25 (anciennement Degussa[®] P25) est attribuée à la composition cristalline qui est un mélange anatase/rutile. Ce mélange joue un rôle synergique à deux niveaux. Le premier est la diminution de la bande interdite qui correspond à l'énergie nécessaire à l'activation d'un site. Le second, et semble-t-il le plus important, est l'inhibition de la recombinaison des électrons avec les trous chargés positivement. L'électron produit par action de la lumière au sein de la phase rutile (bande de conduction) est capturé par la phase anatase empêchant la recombinaison e⁻/h⁺ (Hurum *et al.* (2003)).

3.3.2 Le dioxyde de titane supporté et sa fonctionnalisation

Suite à ce qui a été présenté au point 2.4.2, il est possible d'exploiter le dioxyde de titane suivant deux approches. La première est l'utilisation telle quelle de TiO_2 en suspension dans l'eau à dépolluer. L'avantage de cette approche est de pouvoir exploiter la totalité de la surface présentée par les particules et donc l'activité photocatalytique.

Toutefois, l'application du TiO_2 en suspension requiert des étapes complémentaires de filtration/séparation. Pour des tailles de particules d'environ 21 nm (Aéroxide[®] P25), ces traitements complémentaires mettent à mal la rentabilité de ce procédé.

Pour résoudre ce problème de premier ordre, des études ont été dédiées au développement de TiO_2 fixé sur des supports comme de la fibre de verre, des billes de verre/quartz, etc. (Parra *et al.* (2004); Chun *et al.* (2001); Robert *et al.* (1999); Ibhaddon & Fitzpatrick (2014)) et ainsi éviter les coûts liés à une étape de séparation supplémentaire, ce qui fait partie de l'un des objectifs de cette thèse.

Cependant, le dépôt du TiO_2 sur un support ne se réalise pas sans sacrifice. Bien souvent, l'immobilisation de TiO_2 diminue l'activité de ce dernier en réduisant le nombre de sites actifs disponibles et en limitant les phénomènes de transfert.

Le support étant le principal acteur limitant l'activité, celui-ci sera considéré comme bon support s'il répond à quelques propriétés :

- il doit pouvoir répondre à des exigences de transparence si le photocatalyseur est activé à travers lui ;
- il doit présenter une surface importante pour compenser la perte de surface spécifique développée par les particules de TiO_2 lors de leur application sur le substrat;
- présenter une géométrie adaptée pour favoriser le transfert des polluants;
- être inerte chimiquement ;
- être capable de créer des liaisons physico-chimiques fortes avec le photocatalyseur ;

Outre les supports à base de silice, on rencontre également dans la littérature du charbon actif, de l'alumine, des zéolithes ou de l'argile comme support pour promouvoir l'adsorption des polluants (Kibanova *et al.* (2009); Liu *et al.* (2012); Sakthivel *et al.* (2002)). D'autres auteurs tels que Herrmann (1999); Matos *et al.* (2001); Tsumura *et al.* (2002); Jain *et al.* (2009); Wang *et al.* (2009) relatent un effet synergique sur la vitesse de dégradation de polluants grâce à la combinaison TiO_2/CA (charbon actif).

Ainsi, il est possible de promouvoir cet aspect en combinant le TiO_2 à un adsorbant conventionnel tel que le charbon actif connu pour être un excellent

« piège » à polluants organiques mais ne jouant pas, cette fois-ci, le rôle de support mais plutôt d'additif.

Comme exemple, Takeda *et al.* (1998) a mené des recherches portant sur la photocatalyse de la propyzamide via un mélange TiO_2 /charbon actif supporté. Il a mis en évidence une composition optimum TiO_2 /charbon actif pour laquelle la constante cinétique de dégradation était maximum (cf. figure 23).

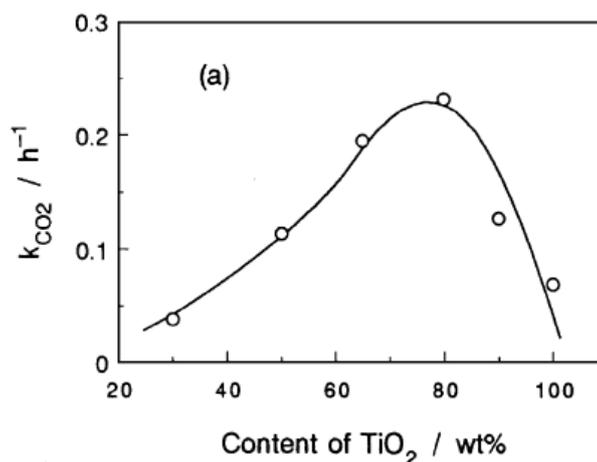


Figure 23 : Evolution de la constante cinétique du pseudo-premier ordre en fonction de la concentration en TiO_2 dans le film (Takeda *et al.* (1998))

La théorie décrivant cette synergie serait que le charbon actif affichant un pouvoir adsorbant élevé, améliorerait le flux des polluants transférés de la phase fluide à la surface du photocatalyseur. La rencontre avec des espèces photogénérées s'en retrouve améliorée avec, *in fine*, une vitesse de dégradation plus importante (Takeda *et al.* (1998); Velasco *et al.* (2010)).

De plus, la diffusion d'éventuels sous-produits de dégradation au sein de l'eau est limitée, permettant ainsi une minéralisation plus poussée.

3.4 Conclusion

La **photocatalyse hétérogène** appliquée au traitement de l'eau engendre une **succession de réactions d'oxydoréduction**, ce qui aboutit à la production de **radicaux capables de dégrader la matière organique théoriquement** jusqu'à sa minéralisation complète.

Pour être possible, **l'énergie lumineuse nécessaire à l'activation** doit être suffisante pour passer **la bande d'énergie interdite** qu'affiche le photocatalyseur et permettre lesdites réactions.

Sur l'ensemble des photocatalyseurs existants, le **TiO_2** , dont l'activation se fait dans le domaine des UV, est le **photocatalyseur le plus connu** et utilisé dans ce

domaine en raison de ses divers avantages et notamment de son **activité photocatalytique importante**.

Disponible sous différentes formes cristallographiques, l'**Aéroxide P25[®]** est un mélange entre les formes **anatase et rutile du TiO₂**. Il est réputé pour être le plus actif face à **une large gamme de molécules organiques**.

Sous forme de poudre blanche, il peut être directement utilisé sous forme d'une suspension mais nécessite, après traitement, une étape de séparation/filtration onéreuse.

Pour contrer cela, la **photocatalyse hétérogène supportée** a été développée pour **éviter cette étape de séparation et la perte de photocatalyseur**. La surface exploitable plus faible qu'elle entraîne a incité la recherche à trouver des alternatives pour promouvoir l'efficacité des supports photocatalytiques. Dans cette optique d'amélioration, des **résultats synergiques** ont été constatés dans la littérature avec la combinaison entre du **TiO₂ et du charbon actif**.

Chapitre 4 **Mécanismes & modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique hétérogène**

4.1 Introduction

La caractérisation des performances de photocatalyse des supports photocatalytiques et de l'installation laboratoire, présentés ultérieurement, nécessite de faire appel à des modèles mathématiques traduisant le processus complexe de photocatalyse afin de déterminer des paramètres cinétiques clés de comparaison.

Pour rappel, au point 3.2.2, les mécanismes généraux composant le processus de photocatalyse y ont été exposés. L'une de ces étapes est limitante et régit donc la cinétique globale de dégradation. Les plus courantes sont soit le transfert de masse des réactifs, soit la cinétique réactionnelle.

Pour les différents dispositifs expérimentaux de photocatalyse qui vont être présentés par la suite, il a été supposé que les conditions expérimentales étaient en adéquation avec l'utilisation d'un modèle cinétique réactionnel.

Grâce à la théorie réactionnelle dont les fondements seront développés dans ce chapitre, il sera possible de déterminer des paramètres cinétiques plus amplement discutés au point 9.3.

4.2 Modèles réactionnels généraux

Depuis la mise en évidence de la photocatalyse hétérogène, bien des études ont été dédiées à l'établissement de modèles cinétiques capables d'interpréter, et de décrire au mieux les divers mécanismes qui la composent. A l'heure actuelle, deux modèles généraux sont couramment utilisés :

- le modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH), modèle pour lequel une molécule organique est supposée s'adsorber préalablement avant d'être dégradée par les radicaux hydroxyles ou les centres actifs du photocatalyseur produits par un rayonnement UV ;
- le modèle de Eley-Rideal (ER) où, cette fois, la molécule organique diffuse de la solution aqueuse jusqu'à la surface du photocatalyseur qui a été activée par un rayonnement lumineux.

Comme cela va être montré par la suite, pour chacun des modèles, l'expression finale de la cinétique de photodégradation se met sous la forme générale:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{obs} \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad (4.1)$$

où :

- r est la vitesse de photodégradation ($\text{mole.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ;
- C , la concentration en polluant (mole.L^{-1}) ;
- k_{obs} , une première constante apparente ($\text{mole.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$);
- K_L , une seconde constante apparente (L.mole^{-1}) ;

On y retrouve ainsi deux paramètres k_{obs} et K_L dont l'interprétation physique dépend des mécanismes considérés dans l'établissement de la relation cinétique. A titre d'exemple, et comme nous le verrons par après, le modèle simple de LH nous apprend que k_{obs} et K_L sont respectivement une constante réactionnelle apparente et la constante d'adsorption de Langmuir relative à l'équilibre d'adsorption/désorption de la molécule organique. Pour le modèle d'ER, les mécanismes impliqués sont différents et leur signification physique l'est également.

Malheureusement, la simplicité des modèles mécanistiques ne traduit aucunement l'implication de certains paramètres chimiques/physiques comme la concentration et le flux lumineux dans le phénomène de photocatalyse. Pour pallier ces problèmes, certaines études comme celles de Turchi & Ollis (1990); Emeline *et al.* (2000) ont apporté des modifications aux modèles de base de LH et ER.

Avant d'aborder les relations cinétiques complexes, nous allons établir les expressions de cinétiques réactionnelles des deux modèles sur base d'hypothèses simples.

4.3 Théorie de Langmuir-Hinshelwood

Cette théorie se fonde sur la supposition qu'uniquement deux mécanismes sont à prendre en considération. Le premier se rapporte à **l'adsorption d'une molécule organique A issue d'une phase fluide sur l'adsorbant** comme le montre l'équation suivante :



Par la suite, une fois les conditions réunies, **la molécule adsorbée réagit pour donner des sous-produits et produits d'oxydation non-adsorbés** tels que des intermédiaires, du CO₂ et de l'eau :



En considérant que la vitesse d'adsorption est relativement importante vis-à-vis de la réaction de dégradation alors cinétiquement déterminante, il convient de considérer que l'équation (4.2) soit à l'équilibre :

$$r_1 = r_{-1} \quad (4.4)$$

$$k_1 \cdot C_A \cdot \theta^* = k_{-1} \cdot \theta_A \quad (4.5)$$

où :

- k_1 , la constante cinétique d'adsorption (min^{-1}) ;
- k_{-1} , la constante cinétique de désorption ($\text{mole.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ;
- C_A , la concentration en molécule de A au sein de la solution (mole.L^{-1}) ;
- θ_A , la fraction de sites occupés par la molécule A ;
- θ^* , la fraction de sites vides ;

or $\theta_A + \theta^* = 1$, ce qui donne :

$$K_{ads} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\theta_A}{\theta^* \cdot C_A} = \frac{\theta_A}{(1 - \theta_A) \cdot C_A} \quad (4.6)$$

$$\theta_A = \frac{K_{ads} \cdot C_A}{1 + K_{ads} \cdot C_A} \quad (4.7)$$

avec :

- K_{ads} , la constante d'équilibre d'adsorption ($L \cdot mole^{-1}$).

Du côté de la réaction relative à la photodégradation, la cinétique peut s'exprimer comme suit :

$$r = k_{LH} \cdot \theta_A \quad (4.8)$$

$$r = \frac{k_{LH} \cdot K_{ads} \cdot C_A}{1 + K_{ads} \cdot C_A} \quad (4.9)$$

avec :

- r , la vitesse de dégradation de la molécule A ($mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$) ;
- k_{LH} , la constante cinétique apparente de dégradation ($mole \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$).

où encore :

$$r = \frac{k_{obs} \cdot K_L \cdot C_A}{1 + K_L \cdot C_A} \quad (4.10)$$

avec :

$$k_{obs} = k_{LH} \quad (4.11)$$

$$K_L = K_{ads} \quad (4.12)$$

De plus, s'il s'avère que des sous-produits de dégradation persistent et peuvent s'adsorber (adsorption considérée à l'équilibre), ceux-ci doivent être pris en compte :

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_{LH} \cdot K_{ads} \cdot C_A}{1 + \sum_i K_i \cdot C_i + K_{ads} \cdot C_A} \quad (4.13)$$

où :

- C_i , représentation la concentration en l'élément i ($mole \cdot L^{-1}$) ;
- K_i , la constante d'équilibre d'adsorption (de Langmuir) pour le composé i ($L \cdot mole^{-1}$).

D'après ce modèle et comme cela a déjà été évoqué dans le point précédent, K_L aurait pour simple signification physique la constante d'équilibre dynamique entre adsorption/désorption de Langmuir. Néanmoins, des études expérimentales ont révélé des écarts importants entre K_L et K_{ads} . A titre d'exemple, lors d'essais de

photocatalyse, Cunningham & Al-Sayyed (1990) et Cunningham & Sedlák (1994) ont déterminé pour l'alcool benzylique une constante d'équilibre apparente (K_L) 12 fois supérieure à la constante conventionnelle de Langmuir (K_{ads}) et pour du 4-chlorophénol, 220 fois supérieure (Mills & Morris (1993)). Ce constat relate effectivement la problématique de l'utilisation d'une bonne théorie réactionnelle.

4.4 Théorie de Eley-Rideal

Du point de vue réactionnel, le principe de cette théorie repose sur le fait que la molécule organique à photodégrader diffuse de la phase fluide pour aller interagir avec la surface du photocatalyseur préalablement activé (espèces oxydantes ou centres actifs).

Au niveau des équilibres, pour l'activation de la surface, nous pouvons dire que :



avec :

- S, un site de la surface adsorbante;
- S*, un site de la surface adsorbante activée.

Et pour la dégradation d'une molécule organique A :



Dès lors la cinétique de dégradation vaut :

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 \cdot C_A \cdot v^* \quad (4.16)$$

Or lorsque la cinétique de photodégradation est importante, nous pouvons supposer un régime quasi-stationnaire tel que :

$$\frac{dS^*}{dt} \approx 0 = k_1 \cdot v - k_{-1} \cdot v^* - k_2 \cdot C_A \cdot v^* \quad (4.17)$$

$$v^* = \frac{k_1 \cdot v}{k_{-1} + k_2 \cdot C_A} \quad (4.18)$$

où

- v correspond à la fraction de sites non-activés;
- v^* correspond à la fraction de sites activés ;

Sachant que $v^*+v=1$ alors :

$$v^* = \frac{k_1 \cdot (1 - v^*)}{k_{-1} + k_2 \cdot C_A} \quad (4.19)$$

$$v^* = \frac{k_1}{(k_{-1} + k_2 \cdot C_A + k_1)} \quad (4.20)$$

où

- k_1 , la constante cinétique d'activation des sites du photocatalyseur (mole.L⁻¹.min⁻¹) ;
- k_{-1} , la constante cinétique de désactivation des sites du photocatalyseur (mole.L⁻¹.min⁻¹) ;
- k_2 , la constante cinétique de dégradation de la molécule organique A (min⁻¹).

Au final, l'expression (4.16) devient :

$$r = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_A}{(k_{-1} + k_2 \cdot C_A + k_1)} \quad (4.21)$$

$$r = \frac{k_1 \cdot \frac{k_2}{k_1 + k_{-1}} \cdot C_A}{\left(1 + \frac{k_2}{k_1 + k_{-1}} \cdot C_A\right)} \quad (4.22)$$

$$r = \frac{k_{obs} \cdot K_L \cdot C_A}{1 + K_L \cdot C_A} \quad (4.23)$$

avec :

$$k_{obs} = k_1 \quad (4.24)$$

$$K_L = \frac{k_2}{k_1 + k_{-1}} \quad (4.25)$$

Dans ce cas-ci, k_{obs} correspond à la constante cinétique d'activation du photocatalyseur et K_L à un rapport des constantes cinétiques.

4.5 Développement approfondi des modèles généraux

Les deux modèles que nous venons de décrire découlent d'une série d'étapes mécanistiques simples. Malheureusement, lors d'études plus complexes dédiées à l'influence du flux lumineux, ces modèles et donc les constantes (k_{obs} , K_L) ne sont pas compatibles avec les tendances observées.

Par exemple, beaucoup d'études se sont intéressées à l'influence de l'intensité lumineuse sur le processus de photocatalyse (Al-Ekabi & Serpone (1989); Matthews (1990); Mills *et al.* (1993)). Durant leurs expériences, ils ont ainsi mis en évidence une variation du degré de dépendance de la cinétique vis-à-vis de l'intensité lumineuse.

$$\frac{dC_A}{dt} \propto I \text{ (cas d'une intensité lumineuse "faibles")} \quad (4.26)$$

$$\frac{dC_A}{dt} \propto I^{0,5} \text{ (cas d'une intensité lumineuse "forte")} \quad (4.27)$$

$$\frac{dC_A}{dt} \propto I^0 \text{ (cas d'une intensité lumineuse "très forte")} \quad (4.28)$$

Dans leurs travaux, Mills *et al.* (2006) ont notamment publié une étude sur la photodégradation du 4-chlorophénol. L'objectif était d'analyser la dépendance des paramètres k_{obs} et K_L en fonction de l'intensité lumineuse. Les deux figures 24(a) et 24(b) illustrent les tendances.

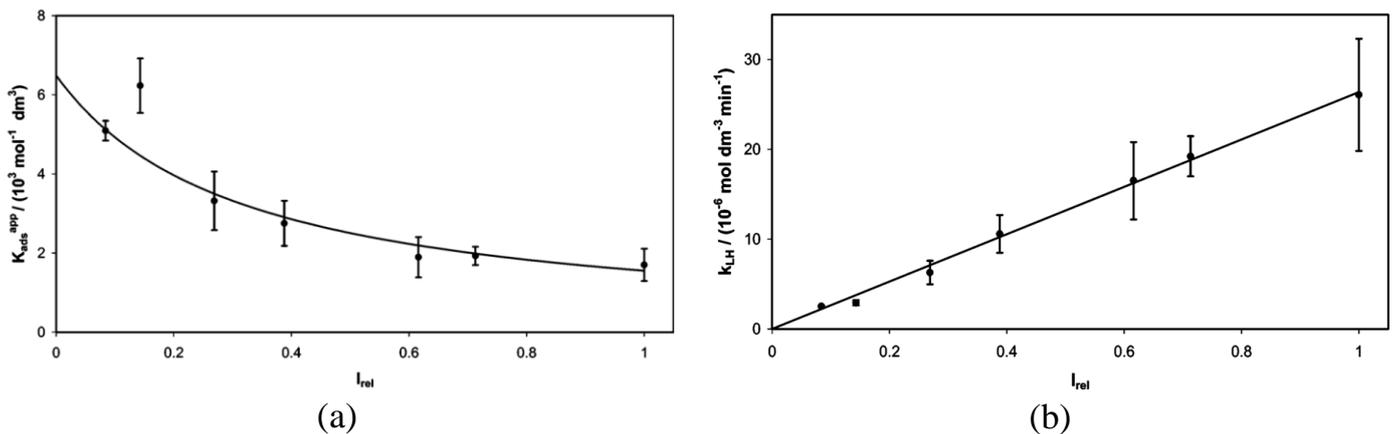


Figure 24 : (a) Variation de $K_{\text{ads}}^{\text{app}}$ en fonction de l'intensité lumineuse ($I_r = 1 \equiv 6,4 \cdot 10^{15} \text{ photons.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) pour un dépôt de TiO_2 ($0,102 \text{ mg.cm}^{-2}$, 120 cm^2) ; (b) Variation k_{LH} en fonction de l'intensité lumineuse ($I_r = 1 \equiv 6,4 \cdot 10^{15} \text{ photons.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) pour un dépôt de TiO_2 ($0,102 \text{ mg.cm}^{-2}$, 120 cm^2) (Mills *et al.* (2006))

L'analyse des résultats obtenus pour des dépôts de TiO_2 , a ainsi révélé une très nette dépendance des paramètres de la relation (4.1). On distingue d'une part une relation hyperbolique entre K_L (ici $K_{\text{ads}}^{\text{app}}$) et d'autre part une linéarité entre k_{obs} (ici k_{LH}) avec l'intensité lumineuse qui est exprimée en intensité relative.

Par la suite, cette expérience a été répétée en utilisant cette fois, une suspension de particules de TiO_2 (cf. figures 25(a) et 25(b)).

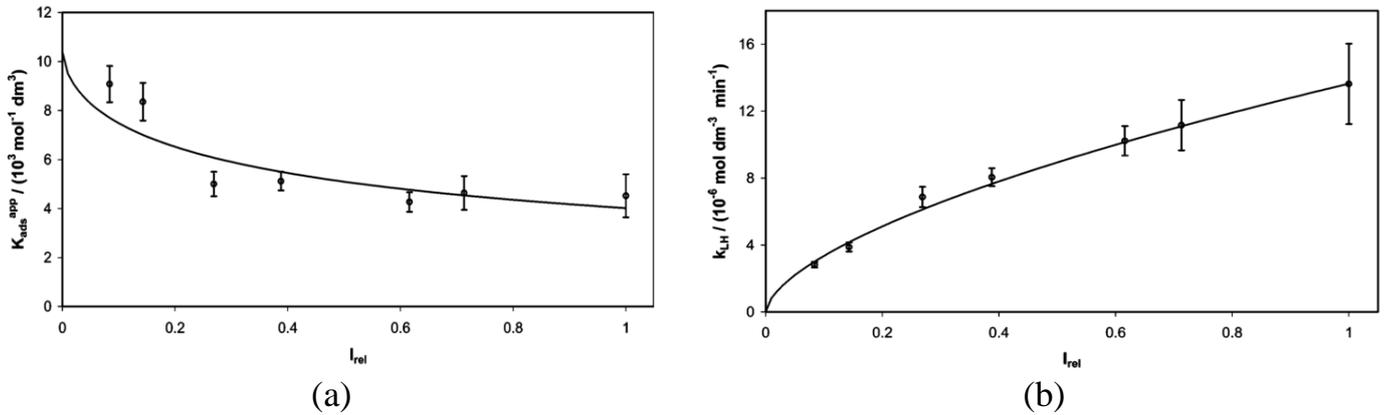


Figure 25 : (a) Variation de K_{ads}^{app} en fonction de l'intensité lumineuse ($I_r = 1 \equiv 6,4 \cdot 10^{15} \text{ photons.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) pour une suspension de TiO_2 ($0,5 \text{ g.dm}^{-3}$; 100 dm^3); (b) Variation de k_{LH} en fonction de l'intensité lumineuse ($I_r = 1 \equiv 6,4 \cdot 10^{15} \text{ photons.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) pour une suspension de TiO_2 ($0,5 \text{ g.dm}^{-3}$; 100 dm^3) (Mills *et al.* (2006))

On remarque que la dépendance de la constante cinétique k_{LH} n'est pas linéaire mais proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse.

De par ces résultats, Mills *et al.* (2006) a introduit la dépendance de k_{obs} et K_L comme suit :

$$k_{obs} = \alpha \cdot I^\beta \quad (4.29)$$

$$K_L = \frac{k_1}{k_{-1} + \alpha \cdot I^\beta} \quad (4.30)$$

avec :

- α , une constante cinétique multiplicative ;
- β , l'ordre réactionnel relatif à l'intensité lumineuse ($0 < \beta < 1$) ;
- k_1 , la constante cinétique d'adsorption du polluant A;
- k_{-1} , la constante cinétique de désorption du polluant A;

Après intégration de ces expressions dans l'équation (4.1) et ajustement des paramètres par rapport aux résultats expérimentaux, des ordres réactionnels de respectivement 1,02 et 0,60 ont été obtenus.

Il est aisé de comprendre pourquoi les modèles présentés jusqu'à présent n'expriment, pas conformément aux résultats, une influence de la lumière. En effet, les schémas réactionnels énumérés aux points 4.3 et 4.4 ne font aucunement intervenir clairement une intervention de l'intensité lumineuse I .

Il est donc essentiel d'intégrer dans la succession de réactions, la création d'une entité photoactive qui dégradera la matière organique.

Dans cette optique, les travaux de Turchi & Ollis (1990) sont connus pour faire appel à un mécanisme réactionnel relativement bien développé sur le sujet.

Pour établir les expressions qui vont être présentées, les auteurs se sont aidés du schéma réactionnel exposé au tableau 16 construit sur base des hypothèses suivantes :

1. L'oxydation des molécules organiques se fait par le biais de radicaux hydroxyles produits par photocatalyse. Elle est considérée comme étant l'étape limitante.
2. La production de radicaux hydroxyles est réalisée à la surface du photocatalyseur par capture des trous chargés positivement (h^+) produits lors de la photoactivation. Ce phénomène est supposé réversible.
3. La concentration en H_2O/OH^- à la surface du photocatalyseur susceptible de se combiner avec des h^+ est bien plus élevée que la concentration en h^+ .
4. Durant la photocatalyse, la concentration en radicaux hydroxyles est supposée constante (hypothèse de l'état stationnaire de Bodenstein).
5. En régime, la concentration en h^+ est aussi considérée comme constante (état stationnaire de Bodenstein)

Tableau 16 : Schéma réactionnel proposé par Turchi & Ollis (1990)^{16,17,18}

Etape	Réaction considérée	Constante cinétique/ d'équilibre
Excitation	$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$	k_1
Adsorption	$Site + A \rightleftharpoons A_{ads}$	K_2
	$OH^\bullet + Ti^{IV} \rightleftharpoons Ti^{IV}\{OH^\bullet}$	K_3
Recombinaison	$e^- + h^+ \rightarrow Chaleur$	k_4
	$OH^\bullet + e^- \rightarrow OH^-$	k_4'
Capture des trous à la surface	$Ti^{IV}-OH^- + h^+ \rightleftharpoons Ti^{IV}\{OH^\bullet}$	$k_5 \setminus k_{-5}$
	$Ti^{IV}-H_2O + h^+ \rightleftharpoons Ti^{IV}\{OH^\bullet} + H^+$	
Attaque de l'hydroxyle radicalaire	Cas 1 : $Ti^{IV}\{OH^\bullet} + A_{ads} \rightarrow Ti^{IV} + P_{ads}$	k_6
	Cas 2 : $OH^\bullet + A_{ads} \rightarrow P_{ads}$	k_7
	Cas 3 : $Ti^{IV}\{OH^\bullet} + A \rightarrow Ti^{IV} + P$	k_8
	Cas 4 : $OH^\bullet + A \rightarrow P$	k_9

¹⁶ « A » représente la molécule organique d'intérêt et « P » un produit intermédiaire.

¹⁷ « $Ti^{IV}\{OH^\bullet}$ » symbolise le radical hydroxyle adsorbé sur un site actif.

¹⁸ « Site » correspond à un site d'adsorption de la molécule organique.

Dans cette étude, 4 voies d'attaque radicalaire ont été investiguées (cf. Cas 1, 2,3 et 4 du tableau 16) :

- Cas 1 : Il suppose que le groupement hydroxyle et la molécule organique sont préalablement adsorbés avant de réagir entre eux ;
- Cas 2 : Ce cas aborde l'hypothèse qu'un radical hydroxyle présent dans la phase fluide réagit avec une molécule organique préalablement adsorbée ;
- Cas 3 : Il est semblable au cas 1 avec la particularité que la molécule ne s'adsorbe pas à la surface du photocatalyseur avant de réagir avec OH^\bullet ;
- Cas 4 : Les deux réactifs (A et OH^\bullet) réagissent au sein de la phase fluide.

La modélisation de tous ces cas amène à des expressions mathématiques différentes pour K_L comme le montre le tableau 17.

Tableau 17 : Expression de K_L et k_{obs} (Turchi & Ollis (1990)) où α est une constante de proportionnalité ; a_c , la surface d'une particule photocatalytique normale à l'illumination (m^2) ; I , l'intensité lumineuse ($Einstein.m^{-2}.s^{-1}$) ; a_s , la surface d'une particule (m^2) ; v_p , le volume d'une particule (m^3)

Description	K_L (mM^{-1})	k_{obs} ($mole.Einstein^{-1}$)
Cas 1 : $Ti^{IV} \setminus OH^\bullet, A_{ads}$	$\frac{k_6 \cdot K_2 \cdot [site] \cdot a_s}{k_{-5}}$	Faible intensité :
Cas 2 : OH^\bullet, A_{ads}	$\frac{k_7 \cdot K_2 \cdot [site]}{k_{-5} \cdot K_3 \cdot [Ti^{IV}]}$	$\alpha \cdot a_c \cdot k_1 \cdot I$ Forte intensité :
Cas 3 : $Ti^{IV} \setminus OH^\bullet, A$	$\frac{k_8}{k_{-5}}$	$\alpha \cdot a_s \cdot k_5 \cdot [Ti^{IV}(OH)] \cdot \left(\frac{k_1 \cdot I \cdot a_c}{k_4 \cdot v_p} \right)^{\frac{1}{2}}$
Cas 4 : OH^\bullet, A	$\frac{k_9}{k_{-5} \cdot K_3 \cdot [Ti^{IV}] \cdot a_s}$	

Par ailleurs, en accord avec les résultats expérimentaux présentés précédemment, k_{obs} est exprimé suivant deux expressions pour lesquelles l'intensité lumineuse joue un rôle différent. L'ordre réactionnel attribué à cette dernière est fonction de son intensité et est en accord avec les équations (4.26) et (4.27).

L'explication de la variation de cette dépendance provient du raisonnement mathématique sous-jacent à la cinétique réactionnelle de production des radicaux hydroxyles. Bien que ceux-ci soient produits par capture de trous (h^+) créés par activation du semi-conducteur, ces derniers sont susceptibles de se recombiner avec un électron et ainsi dégager de la chaleur. A faible intensité lumineuse, la recombinaison e^-/h^+ est mineure car la dépendance de sa cinétique réactionnelle vis-à-vis de la concentration en h^+ est quadratique. La capture des porteurs de charge positive (h^+) par les groupements hydroxyles est prépondérante (production de OH^\bullet). Pour une illumination plus intense, la recombinaison e^-/h^+ devient majoritaire, ce qui explique la déviation par rapport à la linéarité.

Malgré cette théorie plus représentative de la réalité, on remarque qu'elle n'explique cependant pas l'effet de l'intensité lumineuse sur la constante K_L .

D'autres auteurs tels que Emeline *et al.* (2000); Meng *et al.* (2002) ont proposé quelques modifications réactionnelles permettant de mettre en avant la corrélation $K_L=f(I)$.

Dans le cas des recherches de Emeline *et al.* (2000), le schéma réactionnel prend en compte la désactivation des radicaux hydroxyles grâce à une recombinaison entre ceux-ci et un électron produit lors de l'excitation du photocatalyseur. Cette voie est considérée comme étant la raison principale de la disparition des OH^\bullet (cf. recombinaison au tableau 16) :



En repartant de l'expression générale :

$$r_j = -\frac{dC_A}{dt} = k_{j=6,7,8,9} \cdot C_{OH^\bullet} \cdot C_A \quad (4.32)$$

où

- j est égal à 6, 7, 8,9 selon le cas considéré du tableau 16 ;
- C_A est la concentration en une molécule organique adsorbée ou non.

Nous savons que la cinétique de production de radicaux hydroxyles (cf. « étape de capture des trous à la surface » du tableau 16) vaut :

$$r_5 = k_5 \cdot C_{h^+} \cdot C_{OH^-} \quad (4.33)$$

Sachant que la concentration en porteurs de charge positive (h^+) est proportionnelle à I, on arrive à :

$$r_5 = k_5 \cdot \varepsilon \cdot I \cdot C_{OH^-} \quad (4.34)$$

où ε est un facteur de proportionnalité.

En faisant appel à l'hypothèse de quasi-stationnarité, il est possible de déduire la concentration en radicaux hydroxyles :

$$\frac{dC_{OH^\bullet}}{dt} \approx 0 = k_5 \cdot \varepsilon \cdot I \cdot C_{OH^-} - C_{OH^\bullet} \cdot (k_j \cdot C_A + \varepsilon \cdot I \cdot k_{4r}) \quad (4.35)$$

$$C_{OH^\bullet} = \frac{k_5 \cdot \varepsilon \cdot I \cdot C_{OH^-}}{(k_j \cdot C_A + \varepsilon \cdot I \cdot k_{4r})} \quad (4.36)$$

Ainsi, la relation (4.32) devient :

$$r_j = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_j \cdot k_5 \cdot \varepsilon \cdot I \cdot C_{OH^-} \cdot C_A}{(k_j \cdot C_A + \varepsilon \cdot I \cdot k_{4r})} \quad (4.37)$$

ou encore :

$$r_j = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{K_L \cdot k_{obs} \cdot C_A}{(1 + K_L \cdot C_A)} \quad (4.38)$$

avec :

$$K_L = \frac{k_j}{\varepsilon \cdot I \cdot k_{4r}} \quad (4.39)$$

$$k_{obs} = k_5 \cdot \varepsilon \cdot I \cdot C_{OH^-} \quad (4.40)$$

Comme il a été annoncé, l'implication d'une étape supplémentaire a permis de mettre en évidence le lien existant entre K_L et I .

Il est à noter que les relations (4.38), (4.39) et (4.40) peuvent être quelque peu modifiées suivant le cas considéré (1, 2, 3).

Bien que généralement acceptée et démontrée expérimentalement par Ceresa *et al.* (1983); Jaeger & Bard (1979), l'idée de l'implication de radicaux hydroxyles dans la photocatalyse est rejetée par Monllor-Satoca *et al.* (2007). C'est pourquoi il suggère une initiation de l'oxydation de composés organiques uniquement par l'intervention des trous (h^+) photoinduits. C'est sur cette base que le modèle « directe-indirecte » a été fondé. Sans rentrer dans de nouvelles équations, Monllor-Satoca *et al.* (2007) propose un schéma réactionnel reposant sur les trous libres photoinduits de la bande valence, susceptibles de réagir avec le substrat organique via un mécanisme « direct » de transfert adiabatique qui est l'étape limitante. Ces mêmes trous photoinduits sont capables de se mouvoir dans le réseau cristallin de TiO_2 et ainsi être piégés en surface du photocatalyseur. Ces trous dit « capturés » affichent une réactivité différente car ils se situent dans la bande interdite de la surface du photocatalyseur. Ce mécanisme de transfert, cette fois « indirect », est considéré comme inélastique et est donc modélisé différemment. L'aboutissement de cette théorie permet de mettre également en lumière la relation existant entre les performances photocatalytiques, l'intensité lumineuse et la concentration en substrat.

Nous pouvons ainsi voir que l'expression générale (équation (4.1)) de photocatalyse séduit par sa simplicité d'écriture et d'utilisation. Les paramètres k_{obs} et K_L qui la composent, englobe un ensemble de mécanismes complexes et il est

donc compliqué d'attribuer à k_{obs} et K_L , une signification physique univoque qui est encore sujet à débat aujourd'hui.

4.6 Photocatalyse des molécules cibles

4.6.1 Ordre de grandeur des constantes cinétiques attendues pour les composés cibles

Avant d'aborder la partie expérimentale, il est également intéressant d'extraire quelques ordres de grandeur des cinétiques publiées pour les 3 molécules cibles (atrazine, bentazone et isoproturon). Le terme « ordre de grandeur » prend tout son sens car l'efficacité d'un traitement dépend de bien des paramètres comme la nature du photocatalyseur, sa concentration, le pH de la solution, l'intensité de l'illumination de la lampe, la longueur d'onde employée, la température, etc.

Sans une base de données complète sur les paramètres opératoires et géométriques caractéristiques des procédés étudiés, il est difficile de comparer précisément les différents traitements photocatalytiques entre eux.

Différentes valeurs obtenues pour les composés xénobiotiques cibles sont reprises au tableau 18 avec le maximum d'informations qui ont pu être recueillies. Quelques commentaires doivent être formulés quant à la construction du tableau ci-dessous. On peut effectivement noter qu'une nouvelle constante cinétique a été employée pour permettre une meilleure comparaison. A travers les diverses recherches bibliographiques, les photocatalyseurs étudiés se présentaient soit sous la forme de poudre, soit déposés sur un support. Bien que cette différence de mise en œuvre engendre des différences importantes, il a été suggéré de rendre indépendante la constante cinétique k en la divisant par la concentration massique en photocatalyseur k_m (masse de photocatalyseur par unité de volume de solution, supporté ou en suspension) dans le photoréacteur. Bien évidemment, cette constante a été calculée lorsque les informations fournies par les divers auteurs le permettaient, ce qui n'a pas été le cas pour l'atrazine.

Malgré le fait qu'une base de référence approximative n'a pu être établie pour l'atrazine, les deux constantes cinétiques k du tableau 18 sont du même ordre de grandeur pour les deux expériences citées.

Dans le cas de la bentazone, les constantes cinétiques k_m sont étonnamment proches l'une de l'autre bien que la nature du rayonnement lumineux et son intensité soient différentes.

L'isoproturon est la molécule pour laquelle la cinétique diffère de façon significative pour l'un des résultats.

Ces valeurs, dont l'ordre de grandeur est résumé au tableau 19, pourront ainsi être comparées aux données cinétiques qui seront présentées dans la partie expérimentale.

Tableau 18 : Constantes cinétiques retrouvées dans la littérature sur les molécules cibles

	C_{initiale} (ppm)	Source lumineuse & Longueur d'onde	Photocatalyseur	Constantes cinétiques du pseudo-premier ordre k (min^{-1})/ k_m ($\text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$)	Référence
Atrazine	5	Lampe Philips PL-S 9 W/10 de 9 W $\lambda = 370$ nm	TiO ₂ déposé sur une couche d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO). (1,1 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$2,29 \cdot 10^{-2}$ / -	McMurray <i>et al.</i> (2006)
	6,5	Phillips TLD 15 W $\lambda = 350 - 410$ nm	TiO ₂ immobilisé sur un support en verre (0,5 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$1,8 \cdot 10^{-2}$ / -	Klementova & Zlamal (2013)
Bentazone	2,4	Lampe Solarium Philips HB175 de 60 W $\lambda = 369$ nm	Degussa P25 en suspension : 1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$2,57 \cdot 10^{-1}$ / $2,57 \cdot 10^{-4}$	Seck <i>et al.</i> (2012)
	5	Lampe UVC à mercure Philips de 30 W $\lambda = 254$ nm	Suspension de TiO ₂ sous forme anatase : 0,2 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$ / $2,6 \cdot 10^{-4}$	Pourata <i>et al.</i> (2009)
Isoproturon	20,6	3 lampes à vapeur de mercure de 125 W $\lambda = 365$ nm	Degussa P25 en suspension : 1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$5,93 \cdot 10^{-2}$ / $5,93 \cdot 10^{-5}$	Azizi <i>et al.</i> (2013)
	2,98	Lampe MAZA de 36 W $\lambda = 366$ nm	TiO ₂ supporté sur une feuille de fibres de verre : 2 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (2,4 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$1,06 \cdot 10^{-3}$ / $4,42 \cdot 10^{-7}$	Thomas <i>et al.</i> (2014)
	103,1	Lampe à vapeur de mercure de 125 W UVA	Degussa P25 en suspension : 0,5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$3,30 \cdot 10^{-2}$ / $6,60 \cdot 10^{-5}$	Haque & Muneer (2003)

Tableau 19 : Ordre de grandeur des cinétiques apparentes retrouvées dans la littérature

	k (min^{-1})	k_m ($\text{min}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)
Atrazine	10^{-2}	-
Bentazone	$10^{-2} - 10^{-1}$	10^{-4}
Isoproturon	$10^{-3} - 10^{-2}$	$10^{-5} - 10^{-7}$

4.6.2 Sous-produits et schémas réactionnels

L'efficacité d'un traitement photocatalytique se mesure bien souvent sur sa capacité à dégrader une molécule d'intérêt. Dans le cas où la molécule présente une structure chimique simple, la dégradation de la molécule se traduit par la minéralisation de la molécule.

Malheureusement, les molécules de structure chimique plus complexe comme celles des pesticides cibles ne se minéralisent pas directement mais se transforment progressivement. Cette fragmentation due à des oxydations et des ruptures de liaison successives aboutit à des sous-produits qui peuvent subsister tout au long du traitement pour deux raisons : soit le procédé est mal dimensionné et les sous-produits n'ont pas le temps d'être minéralisés complètement, soit ils sont stables et persistent à travers le procédé.

La méconnaissance de ces produits peut entraîner de lourdes conséquences sur le rôle fondamental du traitement. En effet, si les sous-produits présents à la sortie du traitement affichent une toxicité au moins équivalente à la molécule parente, alors l'objectif ne sera pas rempli.

Il est ainsi important de s'intéresser aux sous-produits de dégradation qu'ils impliquent.

Différents schémas réactionnels ont ainsi été investigués pour identifier les sous-produits auxquels nous serions amenés à être confrontés.

Pour l'atrazine, par exemple, ces sous-produits chloro-désalkylés et hydroxylés (sous-produits introduits au point 1.4.1 page 13) ont été retrouvés par un grand nombre d'auteurs lors d'essais de photocatalyse sur du TiO₂ (Pelizzetti *et al.* (1990); Lackhoff & Niessner (2002); Jain *et al.* (2009); Bianchi *et al.* (2006); Héquet *et al.* (2001); Xu *et al.* (2013)).

Cependant, chaque recherche recense des sous-produits qui sont propres aux conditions expérimentales (type de photocatalyseur, en suspension/supporté, etc.). Jain *et al.* (2009) propose différentes voies de dégradation suivant la présence ou non de photocatalyseur, couplé ou non avec du charbon actif (cf. figure 26)

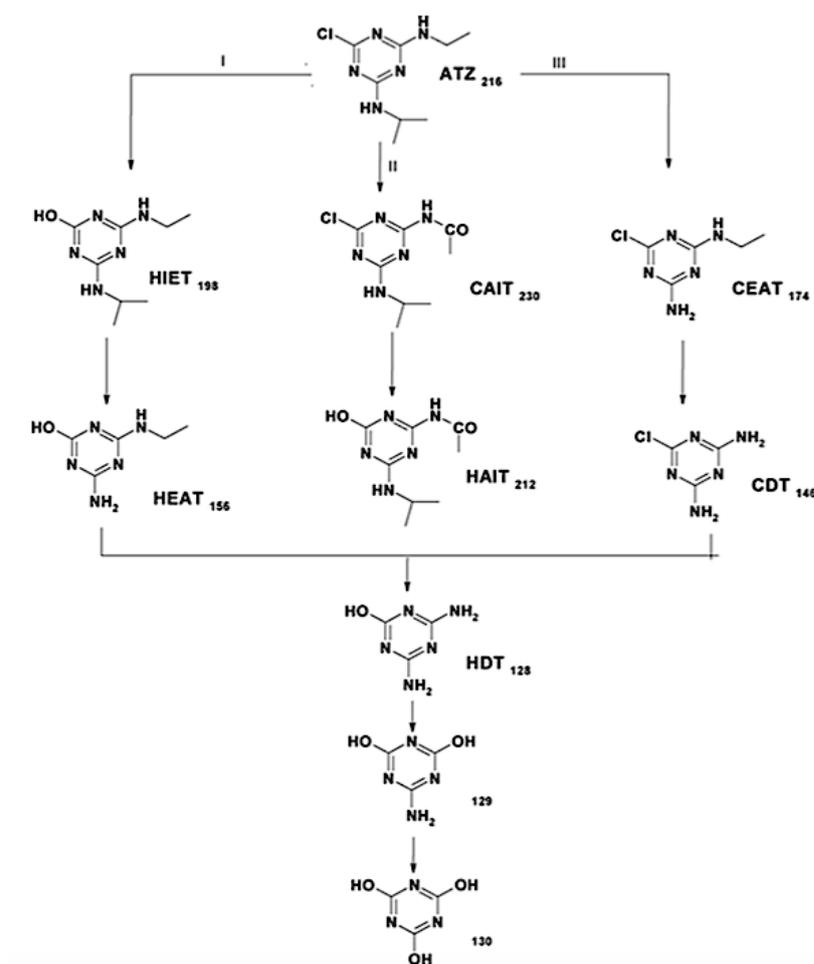


Figure 26 : Voies de dégradation de l'atrazine par photolyse à 254 nm (I), photocatalyse avec charbon actif (II) et sans (III) (Jain *et al.* (2009))

Dans ce cas illustré, la présence de charbon actif influe sur la nature des sous-produits. Toutefois, malgré la diversité des intermédiaires, la littérature s'accorde à dire que le produit final stable de l'atrazine est l'acide cyanurique (voir produit final de la figure 26) et qu'il n'y a donc pas minéralisation complète. Toutefois, quelques références ont montré qu'il était possible d'éliminer ce produit stable. Par exemple, Oh & Jenks (2004) ont observé l'abattement de l'acide cyanurique lors de la photocatalyse de ce dernier avec une suspension de TiO_2 et en présence d'ions fluorures (NaF). Il en va de même pour García-López *et al.* (2007) qui ont travaillé avec du ZnO comme photocatalyseur.

En ce qui concerne la bentazone, cette dernière a été peu étudiée. Mir *et al.* (2013) propose un schéma de dégradation de la bentazone et de ses intermédiaires (cf. figure 27) par photocatalyse et constate une minéralisation supérieure à 90 % comme c'est le cas pour Gkika *et al.* (2001) et Pelizzetti *et al.* (1989).

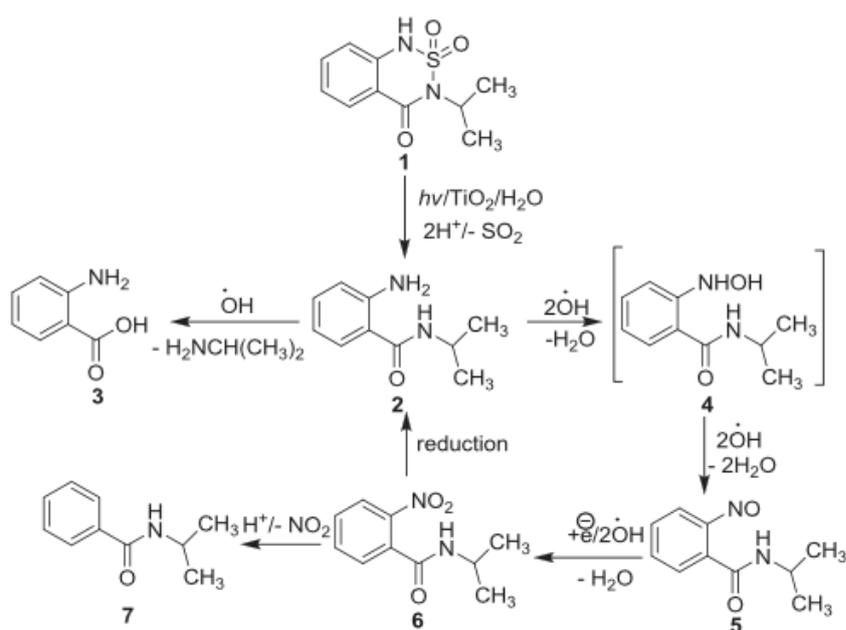


Figure 27 : Voies possibles pour la dégradation photocatalytique de la bentazone en présence de TiO₂ (Mir *et al.* (2013))

Enfin, dans le cas de l'isoproturon et de manière semblable à l'atrazine, les sous-produits de dégradation retrouvés dans la nature (cf. figure 10 page 21) sont également des intermédiaires de photocatalyse d'après Verma *et al.* (2013); Haque & Muneer (2003). En outre ces auteurs identifient avec Phanikrishna Sharma *et al.* (2008) des intermédiaires de photocatalyse semblables. Comparativement aux autres pesticides, c'est pour l'isoproturon que l'on retrouve un nombre conséquent de sous-produits (cf. figure 28 et annexe G) susceptibles d'afficher une certaine toxicité. Sur le plan de la minéralisation, Phanikrishna Sharma *et al.* (2008) ont observé une minéralisation supérieure à 90 % et présume de la faisabilité d'une minéralisation complète (voir figure 28).

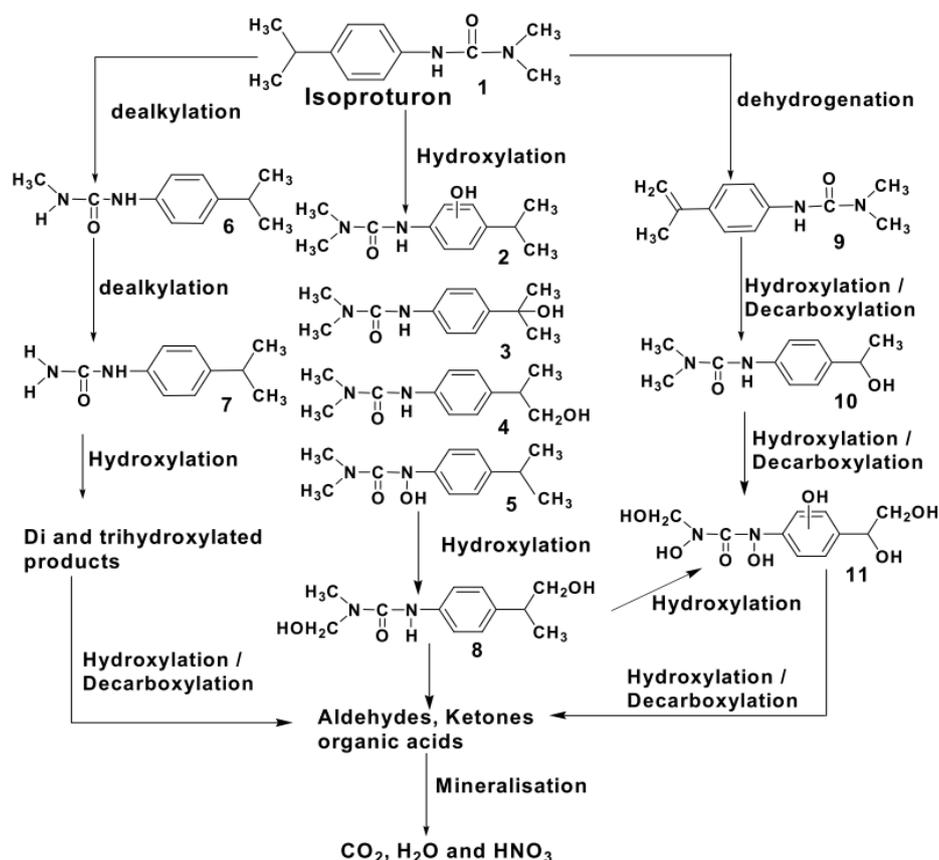


Figure 28 : Voies de photocatalyse de l'isoproturon, proposées par Phanikrishna Sharma *et al.* (2008)

4.7 Conclusion

La **modélisation cinétique de la photocatalyse** est relativement bien traduite par l'**équation de Langmuir-Hinshelwood** qui cache, au travers des paramètres qui la composent, des mécanismes réactionnels très complexes, intimement liés à l'intensité de la source lumineuse.

La **recherche dans la littérature** de résultats de photocatalyse des pesticides cibles a permis de tirer des **ordres de grandeur de constantes cinétiques apparentes, entre 10^{-1} et 10^{-3} min^{-1}** , qui seront comparées dans la partie expérimentale.

En parallèle, la littérature confirme que la **photocatalyse des molécules cibles** engendre des **intermédiaires voire des sous-produits de photocatalyse stables**. C'est notamment le cas pour l'**atrazine** dont le sous-produit stable communément retrouvé est l'**acide cyanurique**. Pour la **bentazone** et l'**isoproturon**, des **taux de minéralisation supérieurs à 90 %** suggèrent qu'il est possible de les **minéraliser quasi complètement**.

Chapitre 5 **Etude bibliographique de l'effet de paramètres opératoires sur la photocatalyse hétérogène**

5.1 Introduction

En vue de pouvoir mettre en place un procédé photocatalytique optimal, il est essentiel de connaître les divers facteurs qui peuvent affecter son efficacité. Outre cet aspect, les propriétés physicochimiques de l'eau peuvent varier de façon importante, ce qui peut rendre le traitement inefficace en venant inhiber l'une des étapes réactionnelles de la photocatalyse ou créer une étape concurrente qui consomme une partie des oxydants radicalaires générés *in situ* (Ahmed *et al.* (2011); Herrmann (1999); Rengifo-Herrera *et al.* (2013)).

Parmi les différents facteurs opératoires existants, nous aborderons l'influence des paramètres suivants : la quantité de photocatalyseur utilisée, la concentration initiale du composé organique à dégrader, le pH, la température, la présence d'éléments interférents et de composés oxydants. L'influence du flux lumineux ne sera pas plus abordée ici car elle a été expliquée précédemment lors de la description des modèles cinétiques au point 4.5.

5.2 Influence de la concentration/épaisseur du dépôt de photocatalyseur

Intuitivement, dans le cas d'une suspension de photocatalyseur, il semble évident de supposer que l'augmentation de la concentration en photocatalyseur accroît la cinétique de photodégradation. Une quantité plus importante par unité de volume résulte en une augmentation de la surface totale active.

Dans son étude, Herrmann (1999) mentionne également un accroissement linéaire de la cinétique avec la masse de photocatalyseur. Au-delà d'une certaine masse, il explique qu'aussi bien sur un support qu'en suspension, la cinétique en devient indépendante. Des seuils de $1,3 \text{ mg.cm}^{-2}$ et $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ y sont d'ailleurs référencés pour du TiO_2 supporté et en suspension, respectivement.

A l'inverse, ce qui est moins évident est la diminution de la cinétique lorsque cette concentration volumique (suspension)/épaisseur (supporté) photocatalytique dépasse un optimum.

Au-delà de cet optimum, dans le cas d'une suspension, des effets de diffusion de la lumière et d'écran provoquent la diminution de la cinétique (Adesina (2004)) comme l'illustre la figure 29. Ces effets sont le résultat d'une proximité trop importante entre les particules entraînant une diminution de la surface susceptible d'être activée (effet écran) et une augmentation de la lumière réfléchi qui n'atteint pas le centre du réacteur. Beaucoup d'auteurs, Singh *et al.* (2007); Chen & Liu (2007); Wu *et al.* (2009); Mascolo *et al.* (2007); Verma *et al.* (2013), relatent ces constatations.

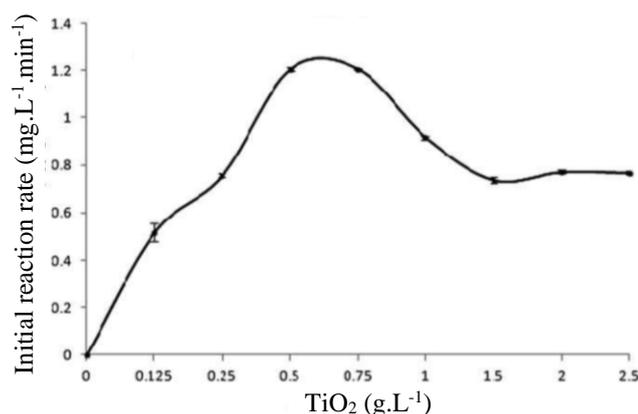


Figure 29 : Evolution de la vitesse initiale de photodégradation de l'isoproturon en fonction de la concentration en TiO_2 (Verma *et al.* (2013))

A nouveau, ces observations expérimentales concernent des particules en suspension dans de l'eau. Dans le cas d'une couche de photocatalyseur déposée sur un support, la notion de charge/concentration est remplacée par l'épaisseur du dépôt. Etant donné que cette configuration est différente, il est légitime de se poser la question de savoir si les constats précédemment cités peuvent être à nouveau transposés aux supports photocatalytiques.

Malengreaux *et al.* (2012); Tada & Tanaka (1997); Eufinger *et al.* (2009) ont effectué une étude sur des dépôts de TiO_2 de type sol-gel. Tous ont également observé la présence d'une épaisseur optimum pour laquelle la cinétique de photodégradation était maximum. La figure 30 tirée de Tada & Tanaka (1997) illustre ces propos. Elle reprend les diverses constantes cinétiques k (min^{-1}) de photocatalyse du 1, 3, 5,7-tétraméthyl-cyclotétrasiloxane (TMCTS).

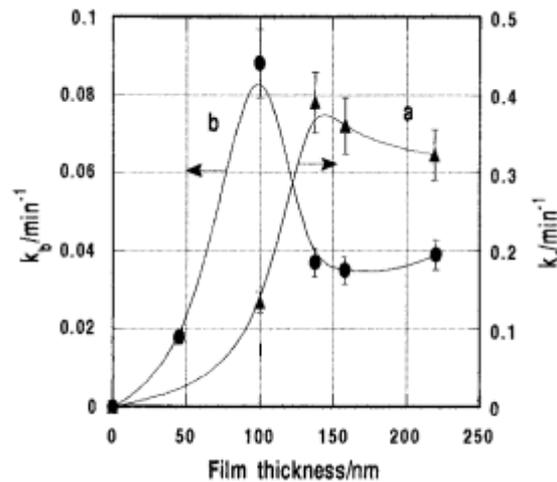


Figure 30 : Evolution de la constante cinétique de photodégradation du 1, 3, 5,7-tétraméthyl-cyclotétrasiloxane en fonction de l'épaisseur de film photocatalytique. courbe a : Illumination directe du photocatalyseur, courbe b : Illumination à travers le substrat en quartz (Tada & Tanaka (1997))

Pour expliquer cela, Eufinger *et al.* (2009) suggère que pour des épaisseurs croissantes en photocatalyseur au-delà d'une certaine valeur, l'absorption de la lumière augmente jusqu'à être totale. Privées d'illumination, les zones proches du substrat ne sont pas photoactivées. A de telles profondeurs, les porteurs de charge (h^+e^-) ont une distance de diffusion telle que la probabilité de ces éléments à se recombiner est plus importante, ce qui diminue l'activité photocatalytique. Ces deux phénomènes sont schématisés à la figure 31.

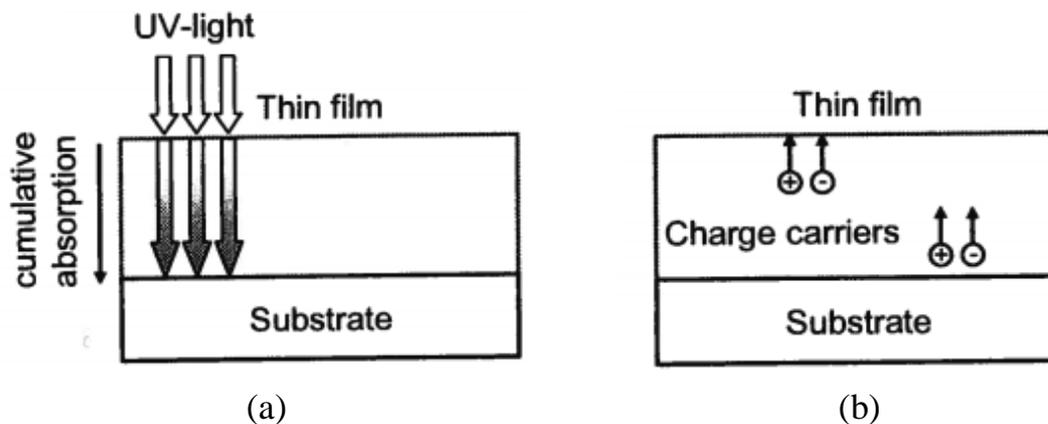


Figure 31 : Schéma représentatif des phénomènes limitant l'activité photocatalytique des couches de TiO_2 : (a) augmentation de l'absorption de la lumière, (b) La distance de diffusion des porteurs de charge (Eufinger *et al.* (2009))

Dans le cas des dépôts sol-gel étudiés par Malengreaux *et al.* (2012), l'atténuation du rayonnement ne peut être la raison pour laquelle la cinétique photocatalytique diminue. En effet, pour des épaisseurs au-delà de ladite valeur optimum, la transmittance du rayonnement était toujours élevée. Une cause probable serait plutôt l'impossibilité du polluant organique à pénétrer au sein du photocatalyseur au-delà d'une certaine épaisseur.

5.3 Influence de la concentration initiale en composé organique

La concentration en polluant organique à l'entrée du traitement est un paramètre qui n'est pas stable au cours du temps. L'influence de celui-ci sur l'efficacité d'un procédé de photocatalyse doit donc être étudiée.

Théoriquement, quel que soit le modèle mécanistique envisagé, une même expression mathématique est obtenue (équation de Langmuir-Hinshelwood, équation (4.1)). La tendance de l'évolution de la vitesse en fonction de la concentration initiale est illustrée à la figure 32 :

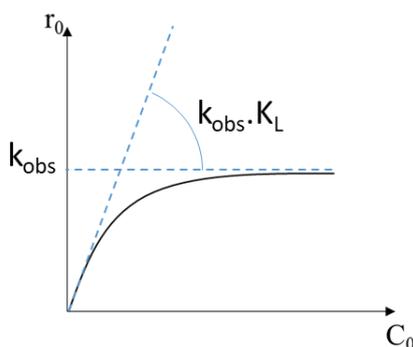


Figure 32: Evolution de la vitesse de photocatalyse en fonction de la concentration initiale

A de très faibles concentrations, la vitesse de photodégradation varie linéairement avec la concentration initiale (pseudo-premier ordre). Pour des concentrations plus importantes, l'étape limitante devient la production de radicaux hydroxyles car elle est fonction de l'intensité lumineuse.

Rabindranathan *et al.* (2003) ont observé cela lors de la photocatalyse du phosphamidon pour des concentrations allant de 1.10^{-4} M (30 ppm) à 3.10^{-4} M (90 ppm). Pour des valeurs supérieures, $4,5.10^{-4}$ et 6.10^{-4} M, la vitesse de photodégradation s'écarte notablement de la linéarité et laisse apparaître une vitesse initiale de photodégradation maximum (voir figure 33).

D'autres auteurs tels que Pourata *et al.* (2009) et Barakat *et al.* (2005) ont respectivement mené des expériences sur la bentazone (10 à 30 ppm) et le 2-chlorophénol (12,5 à 75 ppm) présentant la même décroissance de la vitesse de photodégradation.

D'après Bahnemann *et al.* (2007), la diminution de la cinétique réactionnelle serait due à un déséquilibre entre la concentration en molécule organique adsorbée et les espèces radicalaires oxydantes (OH^\bullet et $O_2^{\bullet-}$). A de fortes concentrations en molécule organique cible, la surface photocatalytique se sature. Cependant, la concentration en OH^\bullet qui est fonction de l'intensité lumineuse, reste constante. Localement, la vitesse de dégradation ne varie pas mais globalement, elle décroît.

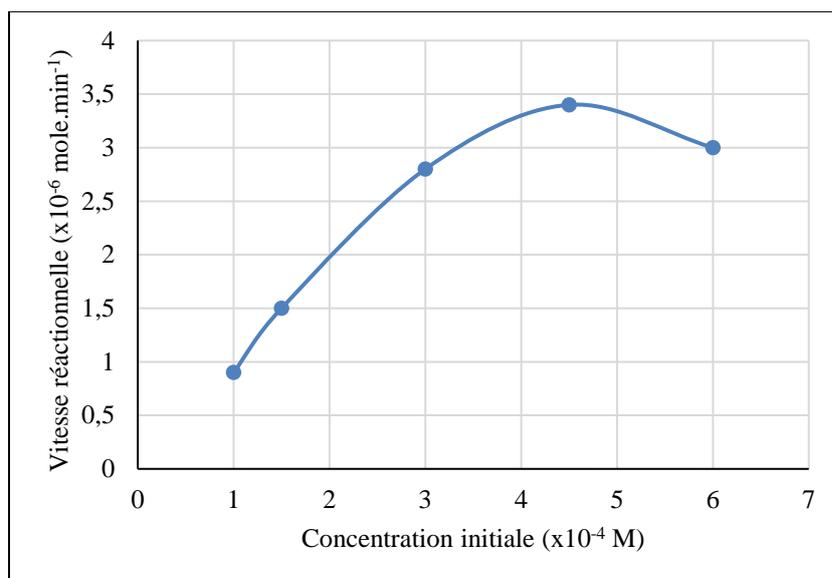


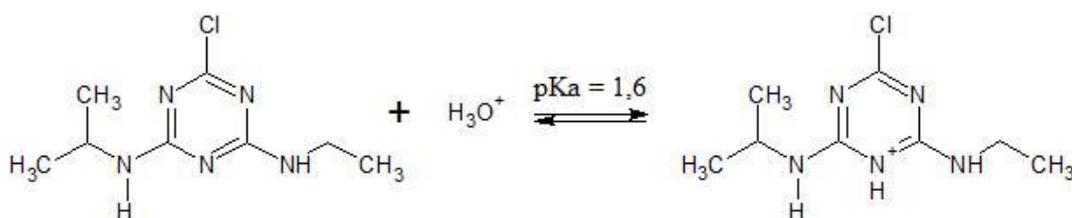
Figure 33 : Vitesse de photodégradation du phosphamidon en fonction de la concentration initiale (Rabindranathan *et al.* (2003))

Mis à part cela, il ne faut pas non plus oublier les éventuels sous-produits de dégradation qui peuvent jouer un rôle inhibiteur en désactivant les sites actifs du photocatalyseur ou entrer en compétition.

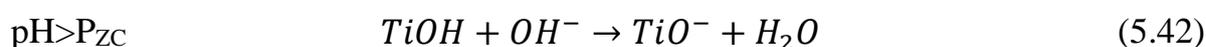
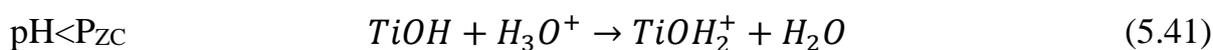
5.4 Influence du pH

Comme nous l'avons vu précédemment, la photocatalyse est le résultat d'un ensemble de phénomènes (activation, diffusion, réaction, etc.) qui sont, entre autres choses, dépendant de la nature des interactions existant entre les différentes espèces réactionnelles. Dans le cas d'interactions électrostatiques, le pH peut radicalement les modifier en venant jouer d'une part sur la charge surfacique du photocatalyseur et, d'autre part, sur l'ionisation et les propriétés physicochimiques des molécules. Cette modification électrostatique altère profondément l'affinité chimique existant entre les espèces radicalaires, la surface du photocatalyseur et la molécule organique. Pour l'expliquer, nous allons aborder séparément l'effet sur un polluant organique et sur un photocatalyseur.

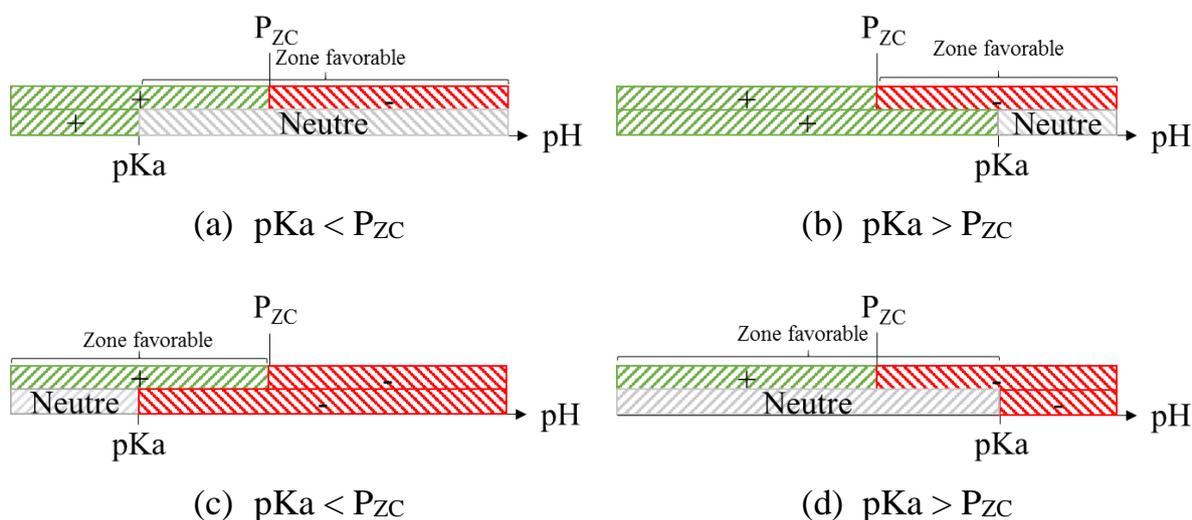
Suivant les fonctions chimiques qui la composent, une molécule organique peut présenter différents états de charge : positive, neutre, négative. Par exemple pour un pH inférieur à son pKa, l'atrazine se protone pour aboutir à une forme ionique de charge positive. A des valeurs de pH supérieures, l'atrazine est neutre. La réaction de protonation de la molécule est illustrée à la figure 34. Ce changement d'état peut aboutir à un polluant organique ionisé plus stable comme le suggère Saien & Khezrianjoo (2008) pour la carbamazépine. Quant aux autres pesticides, la bentazone affiche un pKa de 3,28 mais aucune information n'a été retrouvée pour l'isoproturon.

Figure 34 : Réaction de protonation de l'atrazine (Vermeulen *et al.* (1982))

En fonction du milieu, acide ou alcalin, le photocatalyseur est également sujet à l'ionisation. Dans le cas du TiO_2 , le point de charge nulle (P_{ZC}) a été étudié par Zhu *et al.* (2005) et évalué à 6,25. En-deçà de cette valeur de pH, la surface est chargée positivement selon l'équation (5.41). A pH plus élevé, la surface du photocatalyseur se charge négativement (cf. équation (5.42)).



Dès lors, selon le pH et l'adéquation des charges en présence, le polluant organique ionisé peut s'adsorber ou non sur le photocatalyseur lui aussi chargé. Dans le cas où les charges sont opposées ou inexistantes, l'adsorption du polluant organique est favorisée. Pour des charges de même signe, la surface et le polluant se repoussent. La figure 35 reprend les différents domaines favorables à une adsorption en considérant un pK_a inférieur et supérieur à P_{ZC} pour un polluant organique dont la déprotonation peut aboutir à une forme neutre ou négative.

Figure 35 : Domaine de pH favorable à une adsorption suivant 4 cas : (a) dissociation positive/neutre et $pK_a < P_{ZC}$, (b) dissociation positive/neutre et $pK_a > P_{ZC}$, (c) dissociation neutre/négative et $pK_a < P_{ZC}$, (d) dissociation neutre/négative et $pK_a > P_{ZC}$

En outre, cette modification de la charge surfacique du photocatalyseur bouleverse le mode d'oxydation du polluant organique. En milieu alcalin, la présence de groupements hydroxydes favorise, en combinaison avec les porteurs de charge positive (h^+), la production de radicaux hydroxyles et, *in fine*, la vitesse

de dégradation du polluant organique. Pour des pH acides, l'oxydation par les radicaux hydroxydes ne constitue plus la voie majoritaire d'oxydation de la molécule organique. Ce sont les porteurs de charge positive (h^+) qui sont supposés oxyder la matière organique (Shifu & Gengyu (2005); Matthews (1986)).

En résumé, le pH influe sur l'adsorption du polluant organique et le mécanisme majoritaire d'oxydation de ce dernier. Les répercussions d'un changement de pH sont soit une inhibition soit un accroissement de la cinétique de photodégradation. Wei *et al.* (2009); Mahalakshmi *et al.* (2007) ont respectivement constaté une amélioration de la vitesse de photodégradation du méthamidophos et du carbofuran lors d'une augmentation de pH. Ils ont octroyé cet effet bénéfique à une augmentation de la concentration en ions OH^- . A l'opposé, la vitesse de dégradation de l'imazaquine décroît lorsque le pH augmente (Garcia & Takashima (2003)). Cette fois, la répulsion électrostatique des ions OH^- avec la surface du photocatalyseur serait la cause de l'inhibition cinétique d'après Qamar *et al.* (2006).

5.5 Influence de la température

La photocatalyse est un phénomène activé par de l'énergie lumineuse. Pour cette raison, elle ne nécessite pas d'énergie thermique pour se réaliser. Théoriquement, par analogie avec le modèle d'Arrhenius, l'énergie d'activation thermique devrait être quasiment nulle. En pratique, pour une gamme de température allant de 20 °C à 80 °C, l'énergie d'activation apparente est de quelques $kJ.mole^{-1}$.

Comme exemple, nous pouvons citer Evgenidou *et al.* (2005) qui se sont penchés sur l'effet de la température (gamme semblable) lors de la photocatalyse du dichlorvos avec du TiO_2 et ZnO comme photocatalyseurs. L'énergie d'activation apparente calculée pour ces deux photocatalyseurs était de 36 et 13,3 $kJ.mole^{-1}$ respectivement. Dans cet intervalle de température, il a été constaté qu'une augmentation de température améliorerait la cinétique et il a relié cet effet à une probabilité de collision des particules plus importante.

Cependant, cette énergie apparente *a priori* faible, augmente de façon importante lorsque la température diminue à des valeurs comprises entre 0 et -40 °C. A ce stade, la désorption du produit final devient l'étape cinétiquement limitante et l'énergie d'activation apparente tend vers la chaleur d'adsorption du produit. Ceci a été montré par Courbon *et al.* (1985) dont la recherche portait sur l'échange photocatalytique isotopique du cyclopentane deutéré (photocatalyseur Ni/TiO_2). La conclusion de son travail était que l'énergie d'activation apparente calculée à ces faibles températures était en excellent accord avec l'énergie dégagée par l'adsorption d'une molécule d'hydrogène à la surface du photocatalyseur.

Au-delà de 80 °C, l'agitation moléculaire est telle que c'est l'adsorption du polluant qui est limitée. La vitesse de photodégradation décroît avec l'augmentation de la température (cf. figure 36).

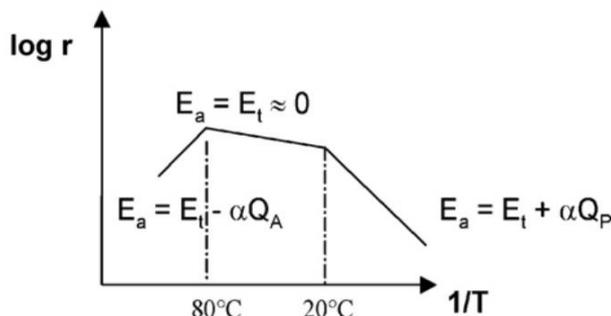


Figure 36: Effet de la température sur la cinétique de photocatalyse (Herrmann (2010))

5.6 Influence d'éléments interférents

Outre la présence de polluants organiques cibles, la composition de l'eau s'accompagne de multiples éléments à la fois organiques et inorganiques (minéraux).

Par ions minéraux présents dans les eaux naturelles, on entend le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), le sodium (Na^+), le potassium (K^+), le fer (Fe^{3+}), le zinc (Zn^{2+}), le cuivre (Cu^{+2+}), les bicarbonates (CO_3^{2-}), les hydrogénocarbonates (HCO_3^-), les phosphates (PO_4^{2-}), les nitrates (NO_3^-), les chlorures (Cl^-) et les sulfates (SO_4^{2-}), etc. Chacun de ces ions peut :

- être adsorbé à la surface du photocatalyseur et donc interférer avec la cinétique photocatalytique ;
- consommer les radicaux oxydants.

Comme premier exemple, prenons l'ion chlorure. L'effet de ce dernier a été étudié par Abdullah *et al.* (1990) sous forme de NaCl sur la photodégradation de l'aniline, de l'éthanol et de l'acide salicylique. Les concentrations en NaCl allaient de 0,58 g.L⁻¹ à 5,8 g.L⁻¹. Pour chacun des composés organiques, la vitesse de photodégradation a diminué. L'hypothèse proposée pour expliquer cela est une capture des radicaux oxydants par l'ion chlorure pour former un radical chlore dont le potentiel d'oxydation est moins important:



Dans la même optique, Kesraoui-abdessalem (2010) propose quelques réactions de compétition et leur constante cinétique pour différents anions (cf. tableau 20).

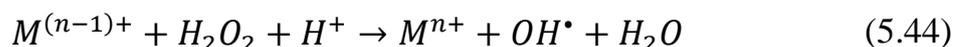
Tableau 20 : Réactions de compétition pour quelques anions interférents (Kesraoui-abdessalem (2010))

Réactions	k (mole ⁻¹ .L.s ⁻¹)
$OH^\bullet + HCO_3^- \rightarrow OH^- + HCO_3^\bullet$	8,5.10 ⁶
$OH^\bullet + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + CO_3^{\bullet-}$	3,9.10 ⁸
$OH^\bullet + H_2PO_4^- \rightarrow OH^- + H_2PO_4^\bullet$	2.10 ⁴
$OH^\bullet + PO_4^{3-} \rightarrow OH^- + PO_4^{2-\bullet}$	1.10 ⁷
$OH^\bullet + HSO_4^- \rightarrow H_2O + SO_4^{\bullet-}$	1,4.10 ⁷

Cette décroissance a également été observée pour le perchlorate (NaClO₄) et les nitrates (NaNO₃). La raison évoquée dans ces cas était cependant quelque peu différente et résidait dans la simple adsorption de ces ions bloquant ainsi les sites actifs du photocatalyseur. Il en va de même pour les sulfates (Na₂SO₄) et les phosphates (Na₃PO₄).

Rabindranathan *et al.* (2003) ont mené aussi des recherches sur les ions Cl⁻, PO₄³⁻ et NO₃⁻ dans le cadre de la dégradation photocatalytique du phosphamidon. Les mêmes tendances négatives ont été retrouvées suivant un classement par ordre décroissant d'effet tel que PO₄³⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻. Pour Mahmoodi *et al.* (2007) qui se sont intéressés également aux ions Cl⁻, SO₄²⁻ et NO₃⁻, un ordre inhibiteur semblable Cl⁻ > NO₃⁻ > SO₄²⁻ a été observé lors de la dégradation par photocatalyse de la diazinone et de l'imidaclopride. Selvam *et al.* (2007), quant à lui, a analysé l'effet d'autres anions, CO₃²⁻ et HCO₃⁻, sur la photocatalyse du 4-fluorophénol. Les résultats obtenus ont permis de conclure à un effet néfaste sur la cinétique.

Des métaux de transition ont été étudiés par ce même auteur. Il s'agissait du Fe³⁺, Fe²⁺ et Cu²⁺. Leur présence semble avoir augmenté la cinétique de photocatalyse. L'effet promoteur paraît provenir de deux phénomènes. Le premier serait attribué à la simple capture du photoélectron produit lors de la photoactivation (réaction de réduction), ce qui réduirait la probabilité de recombinaison d'une paire e⁻/h⁺. Le deuxième correspondrait à la possibilité pour les métaux de transition de réaliser une réaction de type Fenton ou Photo-Fenton :



Grâce à cela, un radical hydroxyle supplémentaire contribuerait à la photocatalyse.

D'un point de vue composés organiques, Chen *et al.* (2010) se sont intéressés à l'influence de la famille des acides humiques sur la photocatalyse du diméthoate. Les résultats ont montré un effet inhibiteur sur la cinétique. La cause serait, outre la consommation des radicaux par les acides humiques, une diminution de la transmittance lumineuse réduisant la production de radicaux hydroxyles.

De façon générale, les autres composés organiques concourent lors de la photocatalyse au même titre que le polluant organique cible. Une quantité plus importante en radicaux hydroxyles est donc nécessaire pour aboutir à un même taux de minéralisation (Parent *et al.* (1996)) d'où la diminution de la vitesse de photodégradation de la molécule cible.

5.7 Influence des oxydants/accepteurs d'électrons

Nous avons vu précédemment que dans le mécanisme de la photocatalyse, l'oxydation de composés organiques peut être réalisée soit par des radicaux oxydants produits par les porteurs de charge positive photoinduits, soit directement par ces derniers. Malheureusement, ces porteurs de charge (h^+) peuvent se recombiner avec un électron en libérant de la chaleur. Cette réaction « parasite » diminue le rendement de la réaction.

Bien qu'ils ne soient pas naturellement présents dans l'eau pour une grande majorité d'entre eux, il existe des composés dit accepteurs d'électrons/oxydants capables de capturer les électrons et ainsi augmenter la concentration en h^+ et en radicaux hydroxyles. Enfin, les oxydants sont eux-mêmes susceptibles de produire des radicaux hydroxyles.

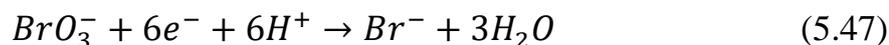
Diverses études ont été dédiées à l'ajout de $KBrO_3$, de $K_2S_2O_8$ et notamment d' H_2O_2 pour améliorer la photodégradation de pesticides et d'herbicides (Bahnemann *et al.* (2007); Singh *et al.* (2003); Wei *et al.* (2009)). C'est d'ailleurs grâce à cet ajout que les performances d'abattement de certains POA se sont retrouvées améliorées (US/H_2O_2 , $TiO_2/UV/H_2O_2$, etc.)

Les équations (5.45) et (5.46) expriment la réaction de capture d'un électron par une molécule d'eau oxygénée :



Comme on peut le remarquer, le peroxyde d'hydrogène agit sur un second plan en produisant des radicaux hydroxyles.

L'ion bromate se distingue par le nombre d'électrons qu'il consomme pour se réduire (cf. équation (5.47)) :



Enfin, le persulfate se décompose pour donner deux anions radicalaires qui, à leur tour, vont aboutir à la synthèse de deux radicaux hydroxyles :



Après réflexion, il est possible de déduire lequel de ces oxydants aurait un effet positif supérieur. Si on considère un classement établi sur base du nombre de radicaux hydroxyles produits, alors le classement par ordre croissant d'effet promoteur serait : $S_2O_8^{2-} > H_2O_2 > BrO_3^-$. Même résultat en inspectant les plus hauts potentiels redox impliquant ces oxydants (cf. tableau 21). Ne prenant pas en compte le nombre d'électrons piégés, une erreur est commise. Effectivement, un simple raisonnement peut être établi sur base du tableau suivant :

Tableau 21 : Dénombrement des espèces oxydantes produites lors de la décomposition des oxydants

Oxydants	Espèces oxydantes produites pour une molécule oxydante	Couples redox /ENH (V)
H_2O_2	$h^+, OH^{\bullet}/2 OH^{\bullet}$	$H_2O_2/H_2O : 1,76 V$
$K_2S_2O_8$	$2 OH^{\bullet}$	$S_2O_8^{2-}/HSO_4^- : 2,08 V$
$KBrO_3$	$6 h^+$	$BrO_3^-/Br^- : 0,58 V$

Les électrons devant normalement se recombinaient avec un trou positif h^+ , nous avons comptabilisé la capture d'un électron comme étant équivalente à la création d'un trou. Le persulfate donne automatiquement deux radicaux hydroxyles alors que le peroxyde d'hydrogène peut également contribuer à la prolongation de l'existence d'un trou chargé positivement. Sur cette comparaison de la propension à produire des radicaux hydroxyles, le persulfate apparaît plus positif.

Quant à l'ion bromate, il ne capture que des électrons, ce qui représente 6 porteurs de charge positive. Au minimum deux de ces charges positives doivent aboutir à la production d'un radical hydroxyle pour impacter de façon équivalente la photocatalyse, ce qui semble très probable. Après cette nouvelle réflexion, le classement devient : $BrO_3^- > S_2O_8^{2-} > H_2O_2$. Cela a bien été observé par différents auteurs tels que Singh *et al.* (2007); Rahman & Muneer (2005).

Dans notre étude, l'oxygène est le seul élément accepteur d'électrons naturellement présent dans les eaux naturelles. En augmentant sa concentration, la succession d'équations (3.6)-(3.10) amenant à la production de radicaux oxydants s'en retrouve améliorée. Cela a notamment été constaté par Terzian & Serpone (1995) sur la dégradation par photocatalyse de xylénols. Tseng *et al.* (2012) ont mené une comparaison entre l'addition d'oxygène et du peroxyde d'hydrogène sur la photocatalyse du monochlorobenzène. Dans leurs conditions expérimentales, l'addition d' O_2 s'est avérée meilleure que l' H_2O_2 pour dégrader la molécule.

5.8 Conclusion

La phase de conception d'un photoréacteur est couramment suivie par une étape **d'optimisation et de l'étude de l'influence positive ou négative de divers paramètres opératoires** pour mieux comprendre la robustesse du procédé.

L'utilisation d'une **quantité croissante en suspension ou supportée de photocatalyseur** aboutit généralement à **l'augmentation de la cinétique jusqu'à un optimum**.

Le **pH est un paramètre important capable de modifier la charge de la surface du photocatalyseur et de la molécule**, ce qui influe **non seulement sur l'adsorption mais également sur le mode d'oxydation du polluant**.

La **température n'influence que très peu l'étape de photoactivation du photocatalyseur** mais elle agit plutôt sur **l'adsorption et la désorption de la molécule parente et de ses sous-produits** qui, à très faibles/fortes températures, sont les étapes limitantes.

Outre les polluants organiques, la **nature elle-même de la matrice d'eau impacte les performances de photocatalyse du procédé**. Des **éléments interférents tels que les anions Cl^- , SO_4^{2-} et NO_3^- et HCO_3^-** peuvent **s'adsorber préférentiellement ou capturer les radicaux hydroxyles** destinés à la photodégradation des polluants. D'autre part, les **métaux de transition sont généralement bénéfiques** de par leur capacité à **capturer des électrons** et à permettre des réactions de **type Fenton**.

Il en va de même avec des oxydants (H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), sources de radicaux et capteurs d'électrons, qui sont à la base d'autres techniques POA (UV/ TiO_2 / H_2O_2). Parmi les oxydants existants, **l' O_2 est naturellement présent dans l'eau et donc sa teneur influence** aussi les performances.

Chapitre 6 **Conception du photoréacteur de laboratoire**

6.1 Introduction

Comme cela a été déjà présenté au point 3.1, la photocatalyse hétérogène trouve des applications dans bien des domaines (stérilisation, traitement de l'eau et de l'air, production d'hydrogène, etc.)

L'ensemble de ces applications fait appel à un photoréacteur mettant en œuvre une illumination optimale du photocatalyseur et un contact intime entre ce dernier et les réactifs.

L'objectif de ce chapitre est d'établir les lignes conductrices qui ont mené au design de l'installation photocatalytique de laboratoire chargée d'étudier l'élimination des micropolluants organiques cibles.

6.2 Considérations de design

A l'échelle pilote, les enjeux économiques qu'implique un traitement influent naturellement sur le choix de la technologie mise en œuvre. Dans l'exploitation de la photocatalyse à grande échelle, la principale contrainte économique est la source d'énergie activatrice du photocatalyseur.

Beaucoup d'études sont dédiées à l'étude de performances de dispositifs photocatalytiques à l'échelle pilote exploitant la lumière du soleil (Adesina (2004); Miranda-García *et al.* (2010); Méndez-Arriaga *et al.* (2009); Oller *et al.* (2006)).

La géométrie de ces systèmes photocatalytiques solaires est spécialement étudiée pour exploiter le rayonnement solaire. Il existe différentes possibilités de la mettre en œuvre comme l'illustrent les figures 37(a), 37(b) et 37 (c).

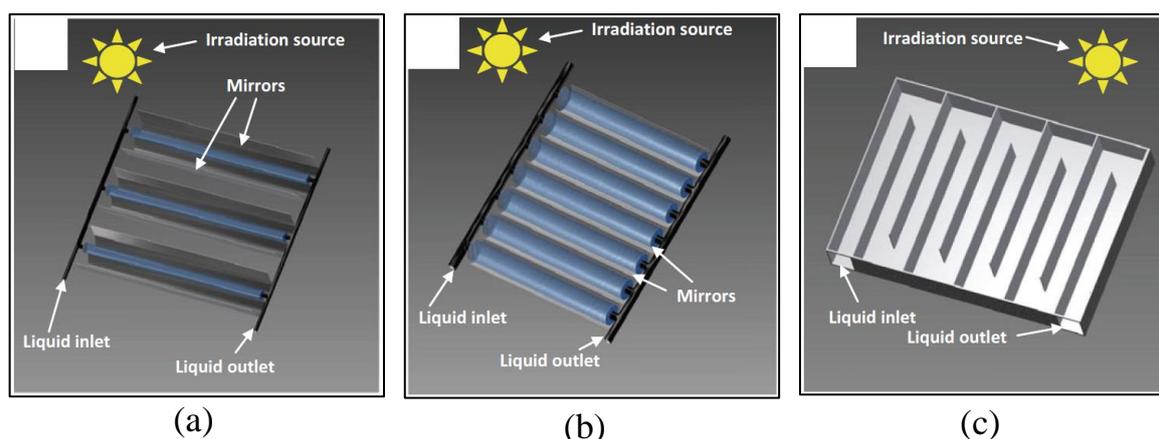


Figure 37 : Les principaux types de photoréacteurs utilisés dans le traitement de l'eau : (a) Photoréacteur à collecteurs (CPC) ; (b) Photoréacteur à miroirs cylindro-paraboliques (PTR) ; (c) Photoréacteur plat à chicanes (Colmenares & Xu (2016))

Sans rentrer plus dans les détails, les performances de ces installations photocatalytiques dépendent notamment de l'ensoleillement journalier. C'est pourquoi ces installations se localisent dans des zones géographiques favorables à un rayonnement important tout au long de l'année.

Le contexte géographique du projet WaterPOP dans lequel cette thèse s'inscrit, est donc défavorable à ce design de système photocatalytique. L'utilisation d'une source lumineuse artificielle pour activer le photocatalyseur constitue ainsi une contrainte de design.

En outre, la nature du rayonnement joue sur les performances photocatalytiques. Dans le cas du TiO_2 , un rayonnement UVA est suffisant pour activer le photocatalyseur mais semble ne pas être le plus efficace. Les études de Chaker (2016); Bayarri *et al.* (2007); Joseph *et al.* (2016) ont montré que l'exploitation d'un rayonnement UVC offrait, en dehors d'une photolyse directe, une efficacité photocatalytique plus importante. L'explication proposée pour cette observation serait une capacité de pénétration plus faible des UVC dans le photocatalyseur. La probabilité de recombinaison de la paire e^-/h^+ s'en retrouve diminuée. Grâce à ce constat et à sa capacité de photolyse, le rayonnement UVC apparaît comme un bon choix.

A l'échelle des stations de potabilisation de grande taille, il existe d'ailleurs des systèmes de stérilisation qui exploitent des lampes UVC:

- des systèmes fermés tels que les photoréacteurs tubulaires qui contiennent quelques lampes UVC comme les modèles BX20 ($< 27 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et BX 3200 ($< 2120 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)¹⁹ de la marque WEDECO (voir figures 38(a) et 38 (b)) ;

¹⁹Tiré de

http://www.xylemwatersolutions.com/scs/russia/enus/products/disinfection/Documents/BX_series_english.pdf

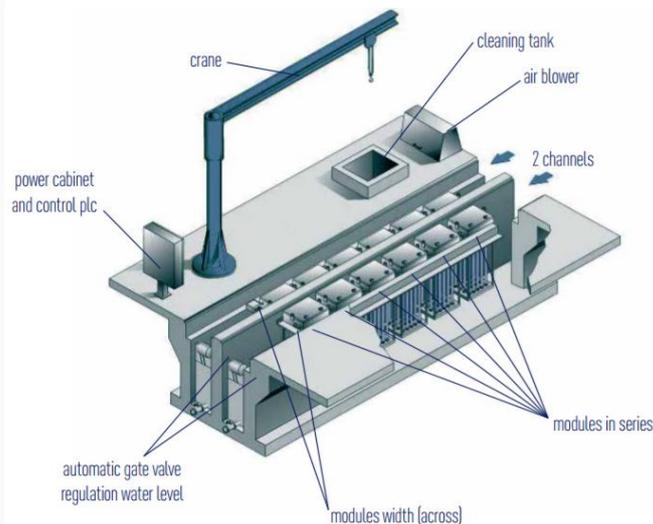
- des systèmes ouverts, c'est-à-dire des modules verticaux de lampes UVC qui peuvent être incorporés dans des chenaux (voir figure 38 (c), modèle Aquaray® 40 HO avec un débit de $< 500 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).



(a)



(b)



(c)

Figure 38 : Unités de stérilisation à plusieurs lampes UVC : (a) photoréacteur tubulaire à petite échelle; (b) photoréacteur tubulaire à grande échelle et (c) module vertical de 40 lampes intégrables dans des chenaux

A l'échelle laboratoire, on retrouve des designs variés de systèmes photocatalytiques desquels il est possible de s'inspirer. Quelques exemples types sont représentés aux figures 39(a), 39(b) et 39(c).

On distingue des designs batch (cf. figures 39(b) et 39(c)) ou cylindrique recirculé (voir figure 39(a)) dans un réservoir.

La source lumineuse peut soit être située dans le photoréacteur ou à l'extérieur. Cette dernière possibilité est délicate car elle nécessite une certaine transparence de la matière constituant le photoréacteur par rapport au rayonnement d'intérêt.

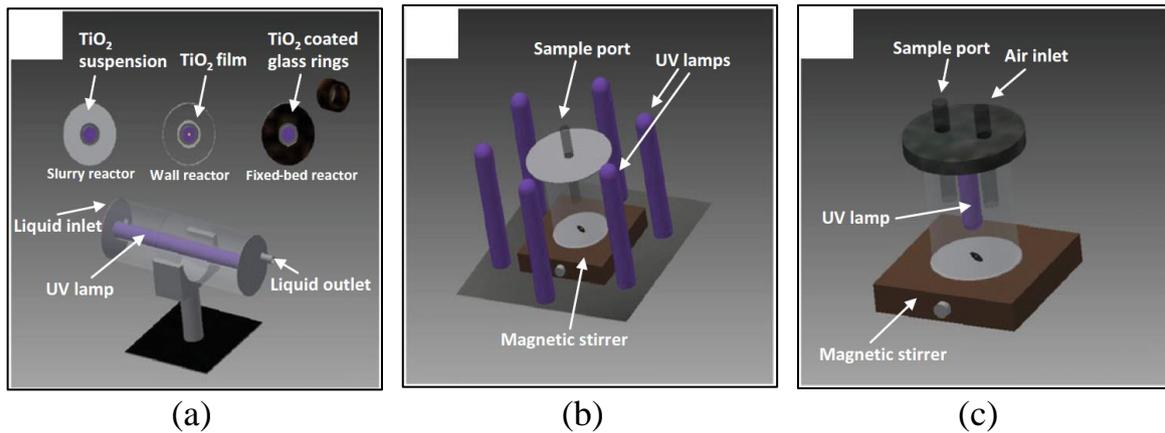


Figure 39 : (a) Photoréacteur à suspension, à parois et à lit fixe; (b) Photoréacteur discontinu avec une source lumineuse externe ; (c) Photoréacteur discontinu avec une source lumineuse interne (Colmenares & Xu (2016))

Dans chacun de ces systèmes, le photocatalyseur peut y être incorporé en tant que suspension ou supporté.

Parmi ces différentes possibilités, cette thèse s'intéresse plus particulièrement à l'utilisation de TiO_2 supporté et sa mise en œuvre dans un photoréacteur tubulaire (cf. figure 39(a)) exploitant un rayonnement UVC. L'idée est comparable au dispositif photocatalytique élaboré par Li *et al.* (2014) (figure 40) et qui ont étudié la dégradation photocatalytique de deux colorants, la rhodamine B et du méthylorange. Le photocatalyseur, du TiO_2 , était supporté sur des billes en silicagel.

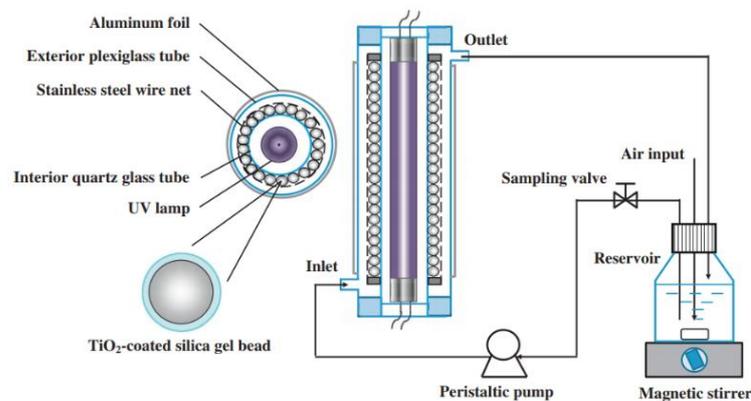


Figure 40 : Dispositif photocatalytique élaboré par Li *et al.* (2014)

Dans une autre optique, le choix peut s'orienter vers le design d'unités de stérilisation qui peuvent être avantageusement modifiées afin de leur conférer un pouvoir photocatalytique complémentaire.

A titre d'exemple, un photoréacteur à l'échelle pilote a été conçu par Yu *et al.* (2016) qui combine à la fois la photocatalyse et la stérilisation grâce à l'exploitation de lampes UVC pour la désinfection de la bactérie *Escherichia coli* (cf. figure 41). Le photoréacteur se base sur un réacteur cylindrique. A l'intérieur, une hélice en acier inoxydable sert de support à l'Aéroxide P25 (TiO_2). Ce dernier est activé par une lampe UVC à mercure (basse pression) d'une puissance de 87 W.

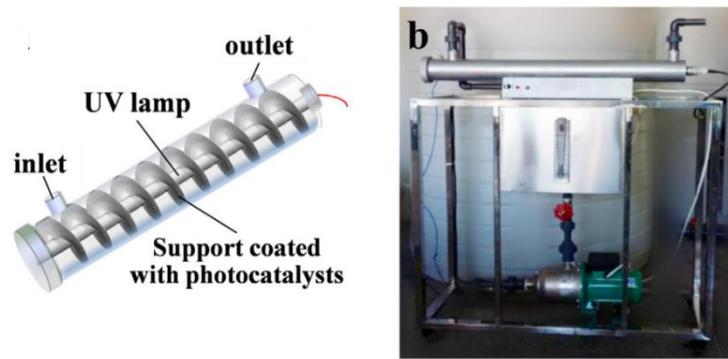


Figure 41 : Photoreacteur photocatalytique de stérilisation (Yu *et al.* (2016))

Dans cette optique de complémentarité stérilisation/photocatalyse UVC, il apparaît intéressant de penser le design du photoreacteur de laboratoire à partir de celui d'unités de stérilisation déjà commercialisées à l'échelle du particulier. Etant un partenaire au développement du projet WaterPOP, la société Airwatec® a proposé l'unité de stérilisation UV 2100 (figure 42) comme élément de référence à la conception du dispositif de laboratoire qui sera présenté en détails au chapitre 10.

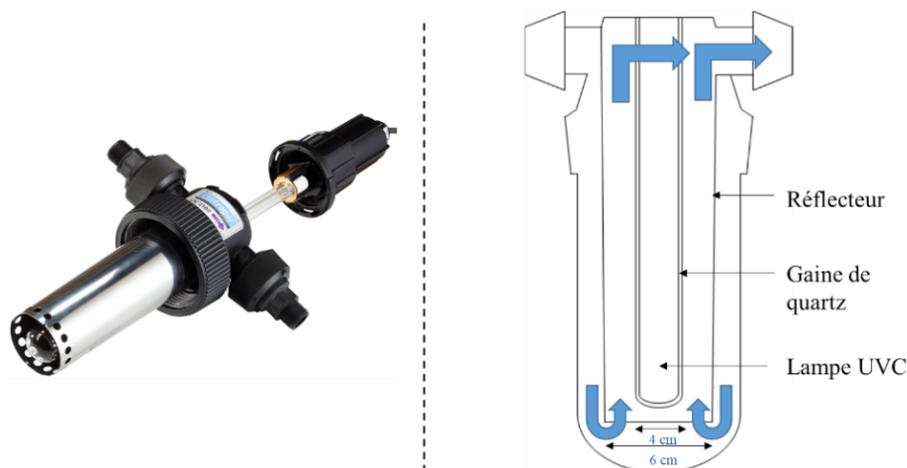


Figure 42 : Unité de stérilisation UV 2100

6.3 Conclusion

Le dispositif photocatalytique d'intérêt a pour but de mettre en œuvre la photocatalyse supportée en exploitant une irradiation lumineuse UVC qui offre également des propriétés stérilisantes et du TiO_2 comme photocatalyseur. Afin de combiner au mieux ces deux propriétés, le design de l'unité de stérilisation UV 2100 a servi de base de réflexion la conception du photoreacteur de laboratoire.

Chapitre 7 Matériels et méthodes

7.1 Introduction

Préalablement à la présentation des expériences et des résultats, ce chapitre est dédié, dans un premier temps, à la description générale de la méthode de préparation des solutions de pesticide(s), des outils analytiques mis en place pour les besoins expérimentaux.

A la suite de cela, des informations détaillées viendront compléter le mode de mise en œuvre du photocatalyseur et les formulations photocatalytiques d'intérêt pour l'installation photocatalytique de laboratoire.

7.2 Préparation des solutions de pesticides de travail

Pour les essais expérimentaux qui vont être décrits par après, des solutions mères aqueuses de pesticides ont été produites en respectant un protocole spécifique. En effet, comme le résume le tableau 22, les 3 pesticides affichent une faible solubilité dans l'eau. A côté de cela, nous avons remarqué, lors de la mise au point du protocole, que la cinétique de solubilisation est très lente.

Tableau 22 : Qualité des pesticides utilisés et données de solubilité

Pesticide	Fournisseur	Pureté (%)	Solubilité (mg.L ⁻¹) à 20 °C
Atrazine	TCI	98,7	30
Bentazone	TRC	98	570
Isoproturon	TCI	98,6	72

Pour une solution mère de 10 ppm, environ 10 mg de pesticide pesés au 0,1 mg sont transférés quantitativement dans 600 mL d'eau ultrapure préalablement agitée à 800 rpm et chauffée à 35 °C. Après dépôt d'un verre de montre pour obstruer l'ouverture du récipient et éviter les pertes, l'agitation et la chauffe sont maintenues durant une période de 24 h afin de s'assurer de la solubilisation complète du pesticide. Mis à part la pesée, l'ensemble des opérations précitées est réalisée sous

un poste de travail PSM II équipée d'un filtre à charbon actif pour limiter les pollutions organiques des solutions de pesticide(s).

Après cette période de solubilisation, la solution de pesticide(s) est transvasée dans un matras jaugé de 1000 mL en prenant soin de rincer à plusieurs reprises ce bécher dans le matras. Le matras est mis au trait avec de l'eau ultrapure et le volume global homogénéisé.

Les différentes solutions de 10 ppm sont conservées pendant 20 jours maximum au réfrigérateur à 4 °C dans des bouteilles ambrées en verre borosilicaté munies de bouchons en PBT (polybuthylène téréphtalate) avec des joints recouverts en PFTE (polytétrafluoroéthylène).

Suite à une étude de stabilité menée en laboratoire, les solutions de pesticides se sont avérées stables durant toute la durée de l'investigation, c'est-à-dire 20 jours, d'autant plus que les concentrations étudiées étaient d'approximativement 30 ppb. Nous pouvons ainsi raisonnablement penser que les solutions concentrées peuvent être au moins conservées durant cet intervalle de temps dans les conditions précitées.

Selon les besoins des essais, les solutions mères ont été diluées pour obtenir des concentrations cibles de 500 ppb ou de 1,5 ppm. Une mesure exacte de la concentration en pesticide(s) est effectuée par HPLC-PDA (voir point suivant) en début de chaque manipulation.

En outre, en vue d'étudier l'effet de matrice dont la théorie a été présentée au point 5.6, des solutions mères de pesticides ont aussi été préparées à partir d'eau minérale contenant des éléments interférents.

7.3 Outils analytiques

Pour l'ensemble des essais qui ont été réalisés, trois techniques analytiques ont été utilisées afin de s'intéresser à deux aspects liés à la photocatalyse, c'est-à-dire la dégradation des molécules d'intérêt et leur degré de minéralisation.

La disparition des molécules cibles est facilement mise en évidence par chromatographie liquide à haute performance. La minéralisation, quant à elle, est suivie via COTmètre pour la fraction organique et via chromatographie ionique pour les hétéroatomes présents dans la structure chimique des pesticides, qui vont donner naissance à des ions (Cl^- , SO_4^{2-} , etc.).

7.3.1 La chromatographie liquide à haute performance couplée à un détecteur PhotoDiode Array (PDA)

a. Description technique et méthode d'analyse

Les pesticides d'intérêt ont été détectés et quantifiés par chromatographie liquide à haute performance (HPLC 2690/2695, Waters®) couplée à un spectrophotomètre UV-Visible (200-800 nm) PDA (PDA 996, Waters®). La colonne chromatographique utilisée pour séparer les différentes molécules était une colonne à phase inverse X-Bridge C18 5 µm 4,6 mm x 250 mm.

La phase mobile est composée d'eau ultrapure et d'acétonitrile (ACN) de grade HPLC (HiPerSolv CHROMANORM®). Les caractéristiques générales de la méthode d'analyse sont reprises au tableau 23

Les échantillons sont prélevés dans des flacons ambrés de 1,8 mL (certifiés pour utilisation HPLC) et stockés au frigo à la température de 4 °C pendant maximum 20 jours. Lors de l'analyse, les échantillons sont analysés en triplicats.

Tableau 23 : Caractéristiques générales du protocole d'analyse des pesticides par HPLC-PDA

Volume d'injection	100 µL										
Mode d'élution	Gradient										
Temps d'élution (min)	0	2,5	5	9	16,5	17	18,5	19,5	20,5	23	
Eau ultrapure (% vol)	95	80	78	70	40	40	60	80	95	95	
Acétonitrile (% vol)	5	20	22	30	60	60	40	20	5	5	
Température de la colonne (°C)	30										
Longueurs d'onde suivies (nm)	Atrazine : 221,3 Isoproturon : 241,3 Bentazone : 224,6										
Temps de rétention (min)	Atrazine : 17,075 Isoproturon : 17,353 Bentazone : 4,467										
Limite de quantification (LOQ) (ppb)	Atrazine : 2 Isoproturon : 9 Bentazone : 5										

b. Préparation des standards de calibration et validation de la méthode

Les solutions de calibration sont préparées à partir de standards dont la qualité et la marque sont décrites au tableau 24:

Tableau 24 : Informations sur les standards de pesticides utilisés

Pesticide	Marque	Concentration	Pureté (%)	Qualité
Atrazine			98,1	
Bentazone	NEOCHEMA	100 ppm dans de l'acétonitrile	99,8	HPLC
Isoproturon			99,8	

Les standards sont mélangés en réalisant une première dilution d'un facteur 20 pour aboutir à une première solution fille de 5 ppm, elle-même diluée pour obtenir les solutions de calibration allant de 12,5 à 500 ppb (voir figure 43).

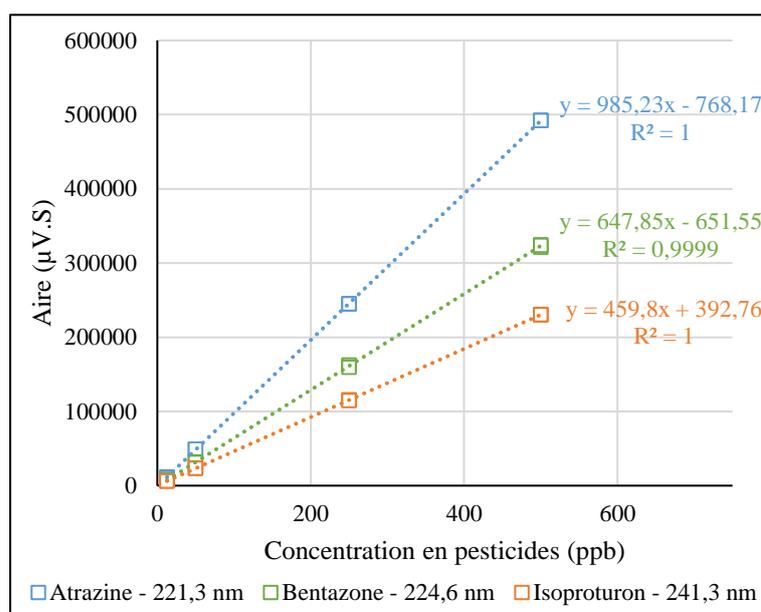


Figure 43 : Droites de calibration HPLC relatives à chaque pesticide

7.3.2 La chromatographie ionique couplée à un détecteur conductimétrique

a. Description technique et méthode d'analyse

Le but de l'utilisation de la chromatographie ionique est de suivre la minéralisation des hétéroatomes présents dans la structure des pesticides cibles. Dans notre cas, ces molécules aboutissent vraisemblablement à la libération dans la matrice d'eau d'ions Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} .

L'instrument analytique était un chromatographe ionique Metrohm, modèle Compact IC FLEX 930 équipé disposant d'une colonne de préconcentration Metrosep A PCC 2HC/4.0 pour la quantification de traces (ng.L^{-1} et $\mu\text{g.L}^{-1}$) et d'une colonne Metrosep A supp 7 – 150/4,0 pour la séparation.

Les solutions éluantes sont:

- Na_2CO_3 1,2 mM et 40 mM (pour analyse MERCK, 99,5 %) ;
- H_2SO_4 0,54 % (pour analyse VWR, 97 %) ;
- Eau ultrapure (résistivité= $18,2 \text{ M}\Omega.\text{cm}^{-1}$)

Les caractéristiques de la méthode analytique sont regroupées au tableau 25.

Les échantillons sont prélevés dans des tubes à essai de 11 mL en PP et stockés dans un frigo à 4 °C pendant 14 jours maximum. Les échantillons ont été analysés au moins en duplicats.

Tableau 25 : Caractéristiques générales du protocole d'analyse des solutions de pesticides via IC

Volume d'injection (μL)	1000
Mode d'élution	Gradient step
Temps d'élution (min)	0 19
1,2 mM Na_2CO_3 (%vol)	90 90
40 mM Na_2CO_3 (%vol)	10 10
Température de la colonne (°C)	45
Temps de rétention (min)	Cl^- : 6,861 NO_3^- : 12,700 SO_4^{2-} : 16,423
Limite de quantification (LOQ) (ppb)	Cl^- : 1 NO_3^- : 2,4 SO_4^{2-} : 6

b. Préparation des standards de calibration

Les solutions de calibration ont été préparées à partir de standards dont la qualité et la marque sont reprises au tableau 26:

Tableau 26 : Informations sur les standards de calibration de la chromatographie ionique

Produits	Marque	Pureté (%)
NaCl		
Na_2SO_4	Fluka	99,99
NaNO_3		

Pour préparer la calibration, nous avons considéré comme valeur haute de la gamme de concentration en anions, une minéralisation complète d'un mélange des pesticides, concentrés chacun à hauteur de 600 ppb. Cela représente respectivement 100, 300 et 1550 ppb en Cl^- , SO_4^{2-} et NO_3^- .

Sur base de ce critère, nous avons sélectionné les gammes de concentrations présentées au tableau 27.

Tableau 27: Gammes de concentrations exploitées pour les analyses IC

Anions	Gamme de concentrations
Cl^- (ppb)	1,2 à 120
SO_4^{2-} (ppb)	6 à 600
NO_3^- (ppb)	17,7 à 1770

Les droites de calibration avec leur coefficient de régression (R^2) sont exposées à la figure 44.

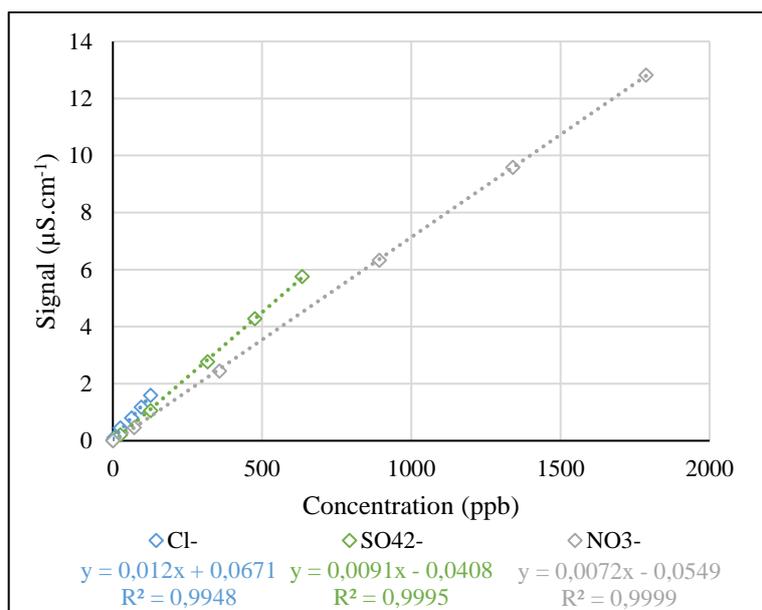


Figure 44 : Droites de calibrations IC des anions Cl^- , SO_4^{2-} et NO_3^-

7.3.3 Le COTmètre

a. Description technique et méthode d'analyse

Le COTmètre est un analyseur permettant de quantifier la teneur en carbone organique total (COT) d'une solution par l'intermédiaire d'une mesure en carbone total (CT) et carbone inorganique (CI) tel que :

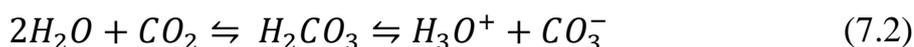
$$COT = CT - CI \quad (7.1)$$

Pour ce faire, un COTmètre portable M9 de la marque Siever® capable de fonctionner en ligne a été utilisé. Simultanément, cet outil analyse le CT et l'IC via deux voies d'analyse.

Avant d'être divisée en deux flux, l'échantillon prélevé est mélangé à du persulfate d'ammonium et acidifié pour favoriser la forme CO₂ du carbone inorganique.

Sur la voie CT, l'échantillon est soumis à un rayonnement UV. La combinaison UV/persulfate d'ammonium produit des radicaux hydroxyles qui minéralisent la matière organique en CO₂. Le CO₂ total résultant est ensuite transféré au travers d'une membrane, transformé en ions bicarbonates (réaction de dissociation (7.2)) et mesurés par conductimétrie.

Dans la seconde voie d'analyse, le CO₂ d'origine inorganique est directement transféré au travers d'une membrane (distincte de la première) pour être ensuite mesuré par une seconde cellule de conductivité.



b. Préparation des standards de calibration et validation de la méthode

L'appareil a été livré calibré (stabilité d'un an) pour une gamme allant de 4 ppb en C_{org} jusqu'à 1 ppm pour une matrice d'eau ultrapure.

Un contrôle de sa validité a été effectué grâce à des solutions de validation de 500 ppb de C_{org} en sucrose de la marque PMT pour confirmer la stabilité de l'analyseur. Aucune déviation n'a été mise en évidence durant 6 mois d'utilisation.

Toutefois, étant donné la technique analytique, cette dernière requiert une vérification de l'exactitude de la mesure en carbone organique des pesticides. En effet, le principe de quantification repose sur une oxydation avancée qui, pour rappel, peut ne pas aboutir à une conversion complète en CO₂. Cela implique donc que la quantification de la teneur en carbone organique des pesticides peut s'avérer sous-estimée par rapport à la valeur théorique. Pour vérifier cela, nous avons déterminé un taux de recouvrement par rapport à la teneur en carbone organique de solutions de pesticides dont la concentration a été déterminée préalablement par HPLC-PDA (cf. figure 45). Les calculs démontrent que seule l'atrazine est quantifiée par défaut puisque nous obtenons en moyenne 76,7 % de recouvrement. Ce taux de recouvrement systématiquement plus faible peut s'expliquer en considérant qu'un sous-produit stable de l'atrazine est formé. Etant donné l'étude présentée au point 4.6.2 page, le sous-produit stable pourrait être l'acide cyanurique.

Un facteur de correction doit donc être pris en compte lors de l'étude de l'atrazine, pour compenser cette sous-estimation.

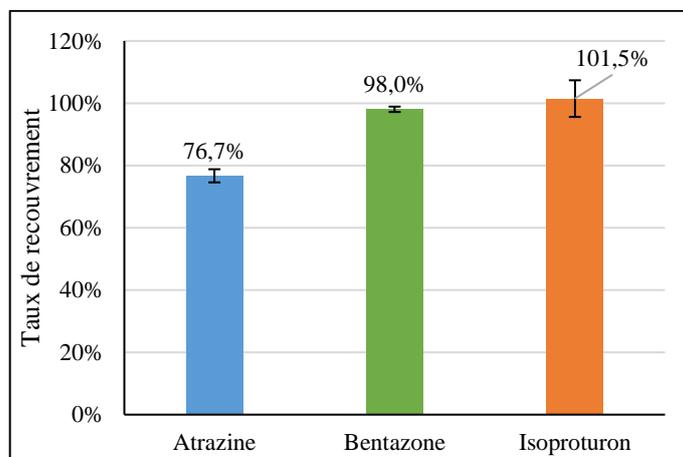


Figure 45 : Taux de recouvrement en carbone organique des pesticides

7.4 Les substrats photocatalytiques

Tout au long de la partie bibliographique décrivant les concepts et la mise en œuvre de la photocatalyse, parmi les choix disponibles, la nature du photocatalyseur et son mode de mise en œuvre dans le photoréacteur ont été sélectionnés, c'est-à-dire du dioxyde de titane supporté.

Contrairement à son utilisation en suspension, le dioxyde de titane ne peut être simplement « déposé » sur le support sans l'intermédiaire d'agents liants afin d'y fixer les particules. De ce fait, le TiO_2 est exploité à partir d'une suspension photocatalytique aqueuse contenant lesdits agents liants, comme des précurseurs sol-gel.

La préparation d'un support photocatalytique efficace dépend ainsi de 3 facteurs :

- la composition de la formulation photocatalytique ;
- les caractéristiques du support ;
- la méthode d'application de la formulation sur le support.

7.4.1 Les formulations photocatalytiques d'intérêt et les techniques d'application

Dans cette thèse, une série de formulations photocatalytiques ont été investiguées et sont reprises sous deux ensembles :

- les formulations photocatalytiques développées par le Centre de Ressources technologiques en chimie (CERTECH), expert en photocatalyse en phase gazeuse. Ces formulations ont été principalement

conçues pour le projet Région wallonne « WB Health – WaterPOP », cadre dans lequel cette thèse s’inscrit.

- une formulation photocatalytique élaborée au sein du service de Chimie appliquée de l’ULiège, très différente par rapport aux formulations précitées ; elle sera décrite par après.

a. Les formulations proposées par le CERTECH

Les formulations photocatalytiques qui vont être décrites ci-après, ont été élaborées sur base des années d’expérience du CERTECH et les travaux de Kim *et al.* (2005).

Chaque formulation retenue consiste en une suspension aqueuse de particules d’Aéroxide P25 dont les caractéristiques ont été présentées au point 3.3. Du TEOS, orthosilicate de tétraéthyle, est un précurseur sol-gel dont le rôle est de lier l’ensemble des particules entre elles (réaction de condensation) mais aussi avec le substrat. Cela ne pourrait se faire sans une hydrolyse préalable du TEOS catalysée en milieu acide (HCl). On retrouve également du Ludox[®] AS 40 qui est lui aussi une suspension aqueuse de particules de silice (taille des particules : 20-24 nm et surface spécifique (BET) : $\sim 135 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) composant à hauteur de 40 % en masse le produit commercial. Ces particules de silice complémentaires ont pour rôle d’améliorer la tenue mécanique des dépôts en augmentant le nombre de liaisons entre les particules et le substrat.

Une illustration de ces réactions est reprise à la figure 46 :

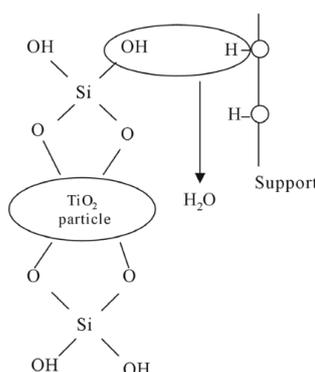


Figure 46 : Hydrolyse du TEOS et formation de liaisons chimiques entre le substrat et les particules de TiO_2 (Kim *et al.* (2005))

Les caractéristiques de chaque réactif sont décrites au tableau 28.

En ce qui concerne la préparation des supports avant application, excepté pour les lames de microscope, initialement propres, tous les supports ont subi un nettoyage à l’acétone technique et ensuite à l’eau ultrapure pour éliminer les traces organiques.

La formulation photocatalytique est appliquée, directement sur le substrat préalablement chauffé (quelques minutes à 120 °C), par le biais d'un aérographe (AB 30K) alimenté en air comprimé par un compresseur sans huile à une pression de 3 bars.

Le support vierge est posé contre une cloison et forme avec cette dernière un angle approximatif de 45° pour faciliter l'étape de pulvérisation qui consiste en de multiples passages (3 à 4 fois) de l'aérographe à une distance de 30 cm. Grâce à l'étape préalable de préchauffage, le solvant, au contact du substrat, s'évapore relativement vite, ce qui limite le phénomène de coulée et donc l'hétérogénéité provoquée par l'accumulation de dépôt au bas du substrat. Une première pesée « test » est effectuée pour vérifier si une nouvelle étape de préchauffe/dépôt est nécessaire.

Après dépôt, les supports avec revêtements sont placés dans l'étuve durant 1 h pour favoriser la réaction de condensation et éliminer toutes traces d'eau afin d'accentuer la cohésion entre les particules et le substrat.

Tableau 28 : Informations pratiques sur les réactifs des formulations du CERTECH

Produits	Numéro CAS	Formule Brute	Fournisseur	Pureté (%)
Orthosilicate de tétraéthyle (TEOS)	78-10-4	Si(OC ₂ H ₅) ₄	Merck Millipore	≥ 99
Acide Chlorhydrique 37 %	7647-01-0	HCl	VWR Collection	35,9
Ludox® AS-40 (suspension aqueuse)	7631-86-9	SiO ₂	Sigma-Aldrich	40,3
Aéroxide® P25	13463-67-7	TiO ₂	Evonik	≥ 99,5

De plus, pour éliminer toute trace de pollutions organiques provenant de la manipulation du TEOS (orthosilicate de tétraéthyle) et activer le photocatalyseur, les revêtements sont irradiés pendant une période de 10 h sous un rayonnement UVC (254 nm) dans de l'eau ultrapure.

En tenant compte des suggestions du CERTECH, la masse surfacique sèche visée était de 0,25 mg.cm⁻², ce qui correspond à une épaisseur approximative de 1,5 µm.

La description qui vient d'être faite constitue la formulation photocatalytique de référence. Outre celle-ci, en vue d'améliorer le pouvoir adsorbant et la cinétique de transfert des supports comme cela a été décrit dans la partie 3.3.2, du charbon actif utilisé pour du traitement de l'eau a été ajouté à la formulation de base à hauteur de 1 % et 3 % en masse. Au-delà de cette dernière valeur limite, il a été

observé que le dépôt obtenu est peu stable. La composition des diverses formulations d'intérêt est décrite au tableau 29.

Tableau 29 : Composition des formulations photocatalytiques utilisées (CERTECH)

Nom des formulations	REF	CA	CA+
TEOS (g)	< 5 %	< 5 %	< 5 %
TiO ₂ (g)	< 5 %	< 5 %	< 5 %
HCl (g)	< 5 %	< 5 %	< 5 %
H ₂ O (g)	> 50 %	> 50 %	> 50 %
Ludox AS 40 (g)	> 10 %	> 10 %	> 10 %
Charbon ref 0691 (g)	-	≈ 1 %	< 3 %

b. La formulation développée en collaboration avec ULiège

Pour les formulations qui viennent d'être exposées, une suspension d'Aéroxide P25[®] constitue la source de photocatalyseur. D'un autre côté, la formulation développée en collaboration avec l'ULiège se distingue par la production *in situ* de TiO₂ par voie sol-gel.

Comme précurseur sol-gel, de l'isopropoxyde de titane (TIPT) a été utilisé (Malengreaux *et al.* (2012)). Lors de la préparation, l'alcoxyde métallique est dilué dans du 2-méthoxyéthanol agissant comme solvant pour limiter la cinétique réactionnelle lors de la phase d'hydrolyse initiée par l'ajout d'eau. Après cette étape, des réactions successives de condensation entre deux groupements hydroxylés du métal aboutissent à la formation d'un réseau structuré, un xérogel.

Les caractéristiques des produits et la composition de la formulation TIPT sont reprises aux tableaux 30 et 31 :

Tableau 30 : Informations pratiques sur les réactifs de la formulation TIPT

Produits	Numéro CAS	Formule Brute	Fournisseur	Pureté (%)
Isopropoxyde de titane (TIPT)	546-68-9	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	Sigma-Aldrich	≥ 97,5
2-méthoxyéthanol	109-86-4	C ₃ H ₈ O ₂	Merck	≥ 99,5

Tableau 31 : Composition de la formulation TIPT (formule développée avec l'ULiège)

Composition de la formulation	TIPT
Tétraisopropoxyde de titane (g)	< 10 %
2-méthoxyéthanol	> 90 %
H ₂ O (g)	< 2 %

Une fois la synthèse de la formulation terminée, les solutions sont appliquées par dip-coating. Un adhésif thermorésistant est collé sur les parties nécessitant une protection, la plaque est directement accrochée verticalement au dip-coater. Lors de la descente de l'échantillon, aucune contrainte n'est requise quant à la vitesse et une vitesse arbitraire de $200 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ a été sélectionnée. Une fois l'échantillon immergé, il y reste 20 sec puis est remonté à une vitesse de $60 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ et enfin séché à l'air libre durant 2 min.

Après application de cette première couche, l'échantillon est séché durant 1 h dans un four à $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

En fonction du nombre de couches qui doivent être appliquées, l'ensemble des étapes sont répétées autant de fois que le plan d'expérience l'exige. Dans notre cas, il a été décidé de façon arbitraire de réaliser deux couches de photocatalyseur, ce qui correspond approximativement à une épaisseur de quelques centaines de nm.

Une fois les dépôts appliqués et séchés, une dernière étape de chauffe/calcination à $250 \text{ }^\circ\text{C}$ durant une 1 h finalise la préparation des dépôts.

Un traitement UVC de 10 h dans l'eau ultrapure est finalement réalisé pour assurer une élimination poussée de toutes les formes organiques qui auraient pu subsister au cours des précédentes étapes de traitement.

a. Comparaison visuelle

A l'œil nu, les dépôts photocatalytiques obtenus sont relativement différents comme le montrent les figures 47(a), 47 (b) et 47(c) qui représentent respectivement un support vierge et les supports photocatalytiques REF et TIPT.

La distinction entre les deux revêtements est flagrante. En effet, à la différence de la formulation TIPT, les dépôts photocatalytiques du CERTECH ne sont pas transparents de par la présence des particules de TiO_2 et de silice dans la formulation de base. Par ailleurs, l'état de surface des deux types de dépôt est très différent.

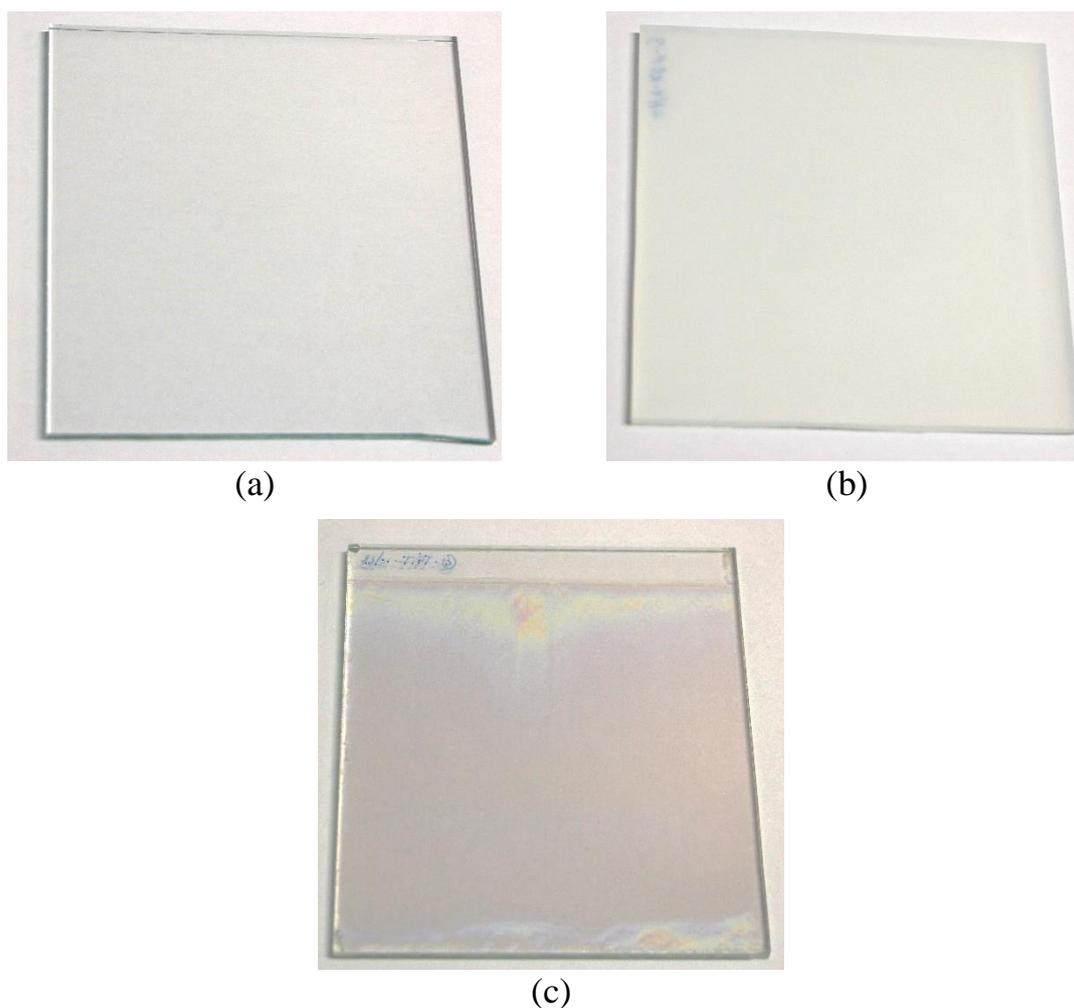


Figure 47 : (a) Support vierge ; (b) Support photocatalytique recouvert par la formulation REF et (c) Support photocatalytique imprégné par la formulation TIPT

7.4.2 Les caractéristiques géométriques des supports

Le type de support utilisé dépend notamment du type d'expérience effectuée (photocatalyse, adsorption) et du dispositif expérimental utilisé. Dans tous les cas, on distingue deux géométries différentes :

- une géométrie simple, plane telle que des plaques de verre carrées ou rectangulaires. Ces plaques sont destinées à une étude de caractérisation présentée au chapitre 8 ;
- une géométrie plus complexe, des demi-cylindres en verre dans l'installation laboratoire du chapitre 10

Au niveau de la nature du support, le choix s'est porté sur du verre pour des raisons de facilité d'utilisation, de disponibilité et le fait qu'aucune contrainte particulière n'a été imposée. Une brève description des dimensions de chacun des supports est illustrée dans le tableau 32.

Tableau 32 : Caractéristiques dimensionnelles des différents supports en verre utilisés

Type de support	Dimensions	Surface exploitée	Technique d'application du revêtement
Lame de microscope	2,5 x 7,5 cm ²	18,75 ou 37,5 cm ² (double face)	Pulvérisation
Plaque carrée	10 x 10 cm ²	100 cm ²	Pulvérisation
Plaque rectangulaire	10 x 11 cm ²	100 cm ²	Dip-coating
Cylindres (2 demi)	6 cm (Ø) x 15 cm	255 cm ² (surface interne)	Pulvérisation
	9 cm (Ø) x 17,5 cm	396 cm ² (surface interne)	

7.5 Conclusion

Dans ce chapitre, **divers outils analytiques ont été présentés**, à savoir **l'HPLC-PDA, le COTmètre et la chromatographie ionique**. Tous ces instruments analytiques sont utilisés pour respectivement suivre l'évolution de la concentration de chaque pesticide, leur minéralisation, et la libération éventuelle d'anions lors des essais de photocatalyse qui vont être exposés.

Quatre formulations photocatalytiques d'intérêt ont été choisies et décrites en termes de composition et du mode d'application:

- **trois formulations photocatalytiques déposées par pulvérisation et développées par CERTECH** (projet WaterPOP) dont une formulation de référence (**REF**) et deux autres formulations additionnées de charbon actif en proportions différentes (**CA et CA+**) ;
- **une formulation photocatalytique sol-gel déposée par dip-coating** s'inspirant des **travaux de ULiège**.

En fonction des besoins expérimentaux, ces formulations ont été déposées sur des **supports en verre** dont la **géométrie était variable** : lame de microscope, plaque carrée et demi-cylindres.

Chapitre 8 **Supports photocatalytiques : caractérisation de l'état de surface et propriétés adsorbantes**

8.1 Introduction

Venant de présenter les différents supports photocatalytiques et leur élaboration, nous allons maintenant nous pencher sur la description microscopique des dépôts. Il est en effet essentiel de comprendre comment le revêtement photocatalytique se présente et mettre en lien ces observations avec d'autres constats expérimentaux.

Cette caractérisation s'adresse aux formulations photocatalytiques REF et CA du CERTECH. La formulation photocatalytique TIPT et la formulation CA+ n'ont pas été caractérisées pour une raison qui sera évoquée dans les essais de photocatalyse.

Comme cela a été présenté dans la partie relative à la préparation des supports, nous avons d'ores et déjà quelques indications sur l'épaisseur des dépôts et donc des indications sur les outils de caractérisations (voir tableau 33).

Dans le prolongement de cette première investigation, des recherches ont été également dédiées à la tenue mécanique des dépôts.

A côté de cela, avec des essais d'adsorption, le pouvoir adsorbant des dépôts pourra être quantifié, comparé et relié aux résultats BET qui seront exposés.

Tableau 33 : Liste des techniques de caractérisation

Caractéristiques	Techniques d'analyse	Support	Formulation	Masse déposée (mg.cm ⁻²)
Epaisseur	Microprofilométrie/ Profilométrie 3D via microscope optique			0,1 - 1
Aspect/structure	Analyse MEB (microscope électronique à balayage)	Lame de microscope	REF	-
	Analyse au microscope optique 3D		CA	0,2 - 0,6
Surface spécifique	Analyse BET (Brunauer- Emmett-Teller) par le biais d'une microbalance à quartz	Cellule en quartz		0,1 - 0,57

8.2 Analyses au microscope électronique à balayage (MEB)

Le principal intérêt de l'utilisation d'un microscope électronique à balayage est d'observer la structure des dépôts (morphologie, hétérogénéités, etc.) à l'échelle micrométrique et connaître la composition élémentaire de la surface.

8.2.1 Microscope électronique à balayage et préparation des échantillons

Les analyses ont été menées avec un microscope électronique à balayage JSM-5900LV de pouvoir de grossissement maximum de 25000x en mode SEI (Secondary Electron Image). La tension d'accélération des électrons était fixée à 20 keV. Il permet aussi de réaliser des microanalyses élémentaires EDS (Energy Dispersive X-ray spectrometry) et WDS (Wavelength Dispersive X-ray spectrometry) grâce à un détecteur WDX 600 de la marque OXFORD. Afin de rendre conductrice la surface des dépôts, une couche de platine a été appliquée sur l'échantillon à analyser.

8.2.2 Résultats et discussion des analyses MEB (SEI et EDS)

Les figures 42(a) et 42(b) représentent les dépôts des formulations REF et CA avec un grossissement de 250x. Elles montrent distinctement la présence de deux états de la surface. Au premier plan, des granules ou agrégats de particules dont la taille varie de quelques μm à quelques dizaines de μm , parsèment l'entièreté de la surface. Suite à leur taille importante, nous pouvons supposer qu'il s'agit d'agrégats de particules de silice et de TiO_2 dans le cas de la formulation REF avec la présence

de charbon actif pour la formulation CA. Ce caractère « granulaire » montre que les dépôts sont relativement rugueux. Par ailleurs, on remarque à l'arrière-plan, un sous-relief plus plat et uniforme. Une hypothèse probable est que cette phase serait simplement le résultat du phénomène de solidification du liant lors du traitement thermique. Pour les mêmes raisons, des crevasses sont observées, ce qui peut être interprété comme un retrait différentiel lors de la phase de consolidation. La présence de ces fissures pourrait être problématique pour l'adhérence du dépôt car, sous une contrainte hydraulique importante, le passage préférentiel d'eau peut engendrer un décollement d'une partie du dépôt.

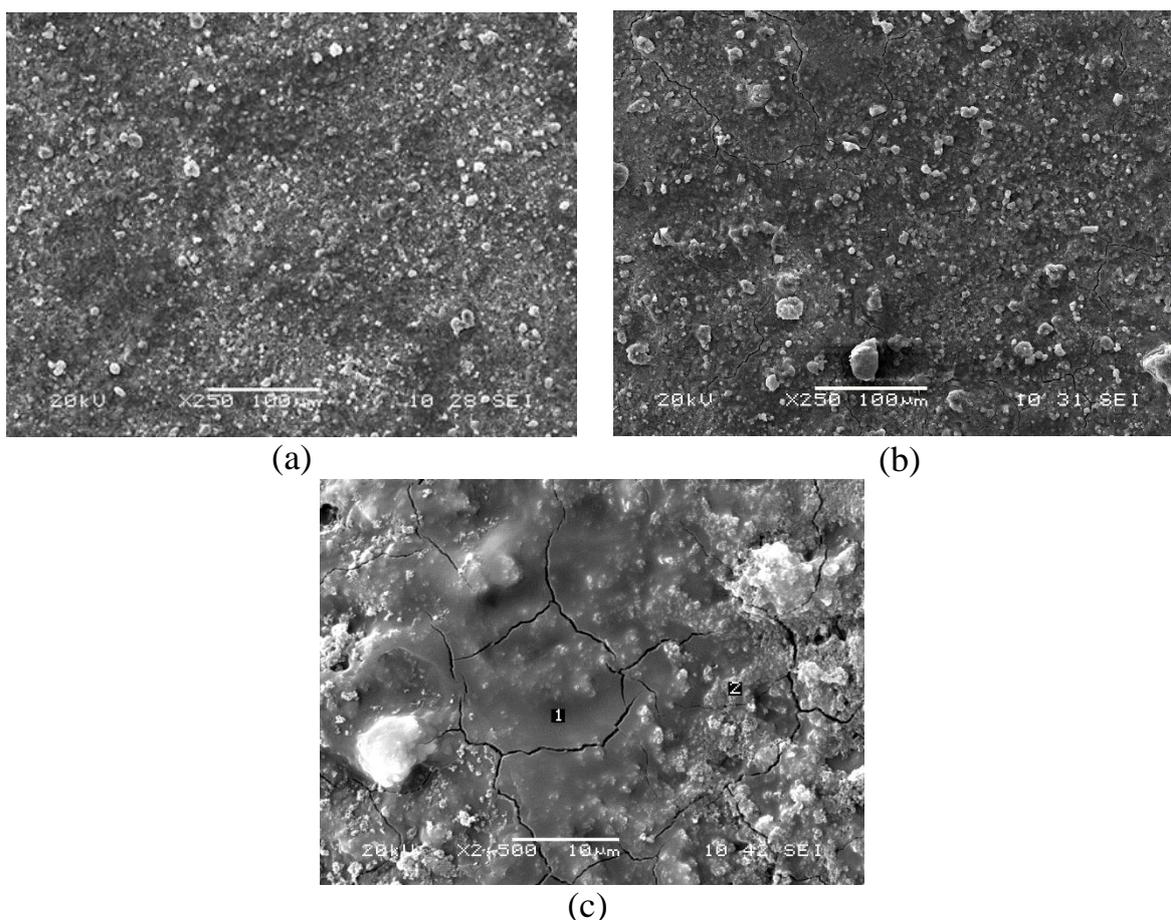


Figure 48 : Analyse MEB : (a) Dépôt REF avec un grossissement de 250x ; (b) Dépôt CA avec un grossissement de 250x ; (c) Dépôt REF avec un grossissement de 2500x et analyses EDS sur les zones 1 et 2

La composition des grains visibles en MEB a été étudiée via une analyse EDS sur deux zones de l'image 48(C) avec un grossissement de 2500x sur un dépôt REF. Le premier endroit, la phase en arrière-plan, est désignée par le chiffre « 1 ». La seconde zone présentant un certain nombre de grains est repérée par le chiffre « 2 ».

La zone 1 est majoritairement constituée de titane et de silicium (cf. figure 49(a)). On y retrouve également, dans une moindre mesure, du platine (due à l'imprégnation préalable pour l'analyse MEB), de l'oxygène (oxydes de silice et de titane) et enfin du carbone (résidus provenant sans doute du TEOS).

En se basant uniquement sur les pics du Si et du Ti, nous obtenons un ratio molaire de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ égal à 0,198. Celui-ci est très nettement différent de celui calculé sur base des masses initiales en composé et qui est estimé à 0,35 (en convertissant le TEOS en SiO_2).

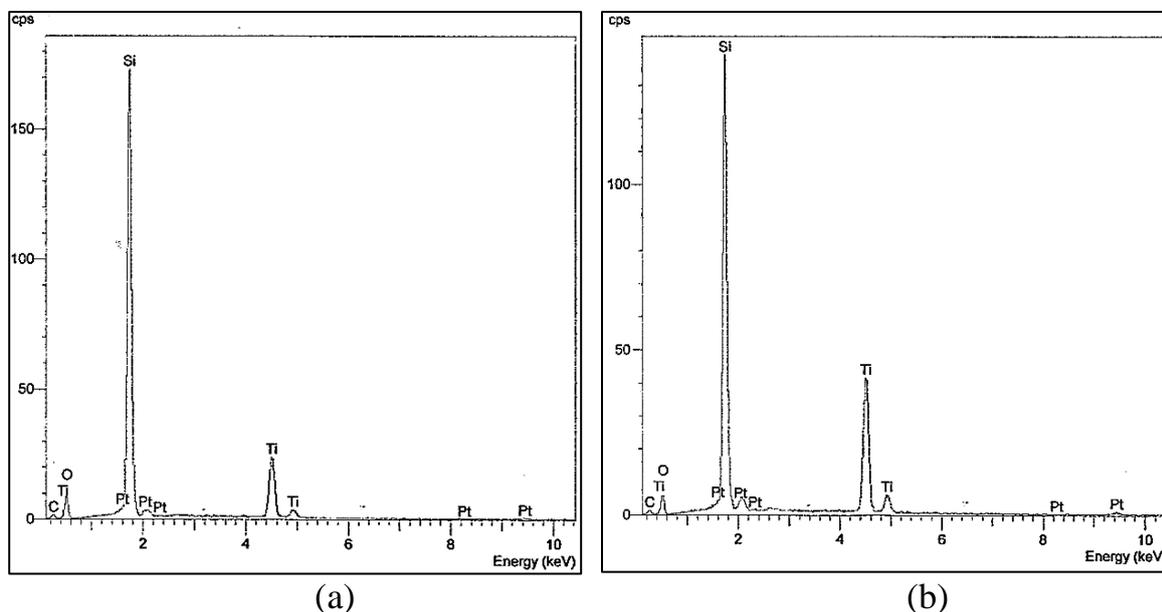


Figure 49 : Analyse EDS : (a) de la zone 1 et (b) de la zone 2

Pour la seconde zone, l'analyse EDS (voir figure 49(b)) confirme la présence des mêmes éléments. Cependant, le pic du titane est beaucoup plus important que précédemment, ce qui montre donc une concentration locale en TiO_2 plus élevée. En considérant l'ensemble des éléments Si et Ti sous leur forme d'oxyde, nous calculons un rapport $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ de 0,437, deux fois supérieur au ratio retrouvé dans la zone 1 et relativement plus proche du ratio général de 0,35.

De façon générale, les dépôts présentent un arrière-plan d'apparence homogène accompagné d'agrégats, mélange de particules de SiO_2 et de TiO_2 , *a priori* favorable à une surface photocatalytique importante. La proportion de TiO_2 semble variable sur l'ensemble du revêtement.

8.3 Analyse au microscope optique et profilométrie 3D

Bien que moins performant qu'un MEB, le microscope optique permet néanmoins de compléter la description de l'aspect des dépôts photocatalytiques.

8.3.1 Microscope optique 3D

La surface des différents dépôts a été analysée grâce à un microscope optique digital KH-8700 de la marque HIROX permettant un grossissement maximum de

5000x. Outre le mode d'observation différent (optique) d'un MEB, le KH-8700 est capable de réaliser des plans 3D de la surface du dépôt. Grâce à cette technologie, il est plus aisé de commenter l'hétérogénéité de la surface des revêtements photocatalytiques

8.3.2 Résultats et discussion des analyses optiques et de profilométrie

Nous nous focaliserons sur une courte description des résultats obtenus pour les formulations REF et CA, à un grossissement respectif de 140x et 200x. Les autres constats réalisés en microscopie optique ont été discutés pour le MEB.

En effet, l'observation de la figure 50(a) relate les deux phases qui ont été mises en évidence précédemment. La taille des granulats est variable et peut atteindre une taille d'environ 100 μm .

Comparativement à la formulation REF, la figure 50(b) montre la présence de particules noires supplémentaires dans la formulation CA. Sans avoir recours à une analyse complémentaire, nous pouvons avancer qu'il s'agit là de particules de charbon actif dispersées de façon aléatoire. Le nombre de particules de charbon actif apparaît moins important que les agrégats de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ étant donné sa plus faible concentration dans la formulation.

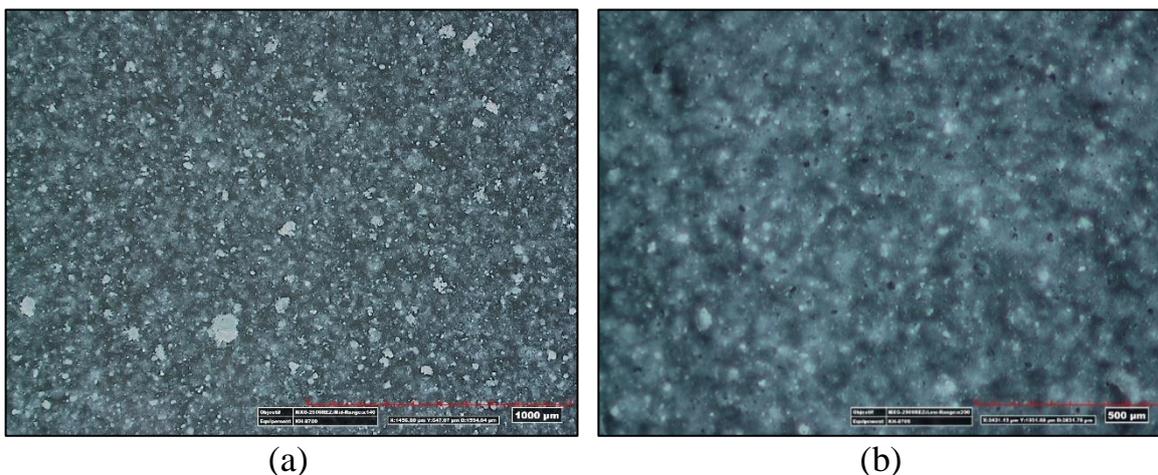


Figure 50 : (a) Substrat photocatalytique REF, grossissement de 140x ; (b) Substrat photocatalytique CA, grossissement de 200x

La figure 51 est le résultat d'une profilométrie 3D effectuée sur un support revêtu par la solution de référence (REF). Une zone du support sans revêtement photocatalytique a été ciblée pour servir de zéro.

A nouveau, grâce à cette analyse plutôt qualitative, cette dernière montre très clairement, et ceci est aussi vrai pour la formulation CA, l'aspect hétérogène des dépôts. En effet, 3 zones de couleur, bleue, verte et rouge, correspondant à des gammes d'épaisseurs distinctes, respectivement 0 - 0,8 μm (zone découverte), 1 - 1,6 μm , et 3,2 - 4 μm , apparaissent. L'hétérogénéité y est d'autant plus marquée

par le fait qu'ici, il s'agit de zones relativement importantes où l'épaisseur atteint des valeurs jusqu'à deux fois plus élevées.

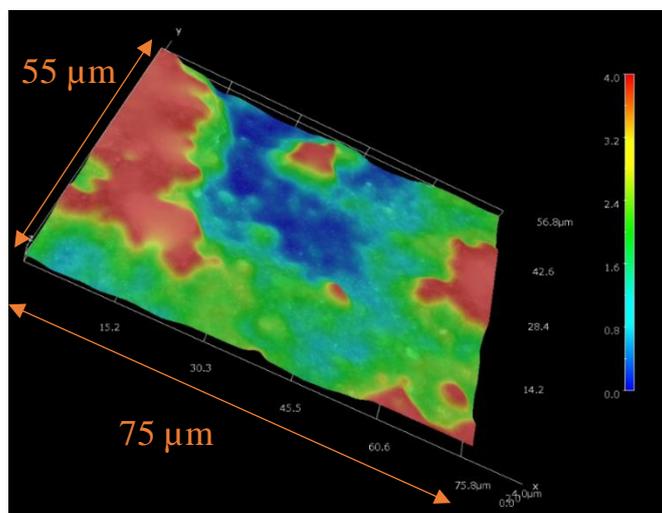


Figure 51 : Exemple de profilométrie 3D d'un support photocatalytique de produit à partir de la formulation de référence (unités en μm)

8.4 Profilométrie 2D

Pouvoir accéder à une détermination quantitative de l'épaisseur moyenne des divers revêtements est essentiel. Il s'agit d'un paramètre qui est très difficile à contrôler, ceci est d'autant plus vrai pour les applications de revêtement par pulvérisation. Pour estimer cette dernière, nous avons choisi d'utiliser un microrugosimètre.

8.4.1 Microrugosimètre

Un microrugosimètre SURFCOM 1400 (ZEISS) qui se base sur l'utilisation d'une pointe en diamant venant directement toucher la surface de l'échantillon a été utilisé.

L'analyse porte sur une distance de 1 cm autour du centre des échantillons choisis (lames de microscope) en reprenant plus de 32713 points, ce qui représente un intervalle d'acquisition d'approximativement $0,3 \mu\text{m}$. Pour rappel, les agrégats observés au MEB affichaient des tailles supérieures au μm . A travers divers essais, nous avons pu constater que la limite de précision sur les divers profils relevés était de $0,1 \mu\text{m}$.

Enfin, dans le but de créer une zone de référence (mise à zéro au niveau du substrat), la surface a été mise à nue par grattage ou masquage à l'aide d'un scotch avant dépôt.

8.4.2 Résultats et discussion des analyses de rugosimétrie

Le profilogramme entièrement traité d'un substrat photocatalytique REF est présenté à la figure 52. Les zones « nues » et celles recouvertes par le dépôt sont localisées, pour cet exemple-ci, entre 1 et 8 mm et sont facilement identifiables.

En inspectant plus profondément cette zone, il est intéressant de noter que le caractère granulaire des surfaces observées au MEB est nettement mis en évidence par ce profilogramme qui nous permet de constater que certains grains atteignent des hauteurs de plus de 20 μm . En moyenne, l'épaisseur de ce dépôt pour une masse de 0,32 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ était de 1,8 μm .

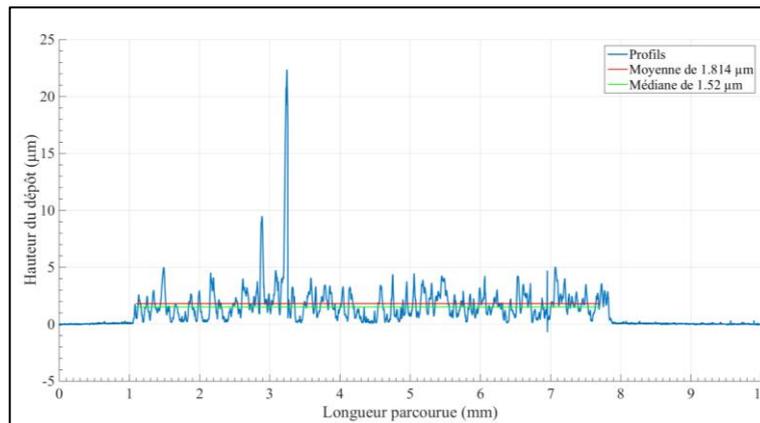


Figure 52 : Profilogramme d'un support photocatalytique REF

Suivant la même procédure, l'épaisseur pour différentes masses de dépôts photocatalytiques a été mesurée (voir figure 53).

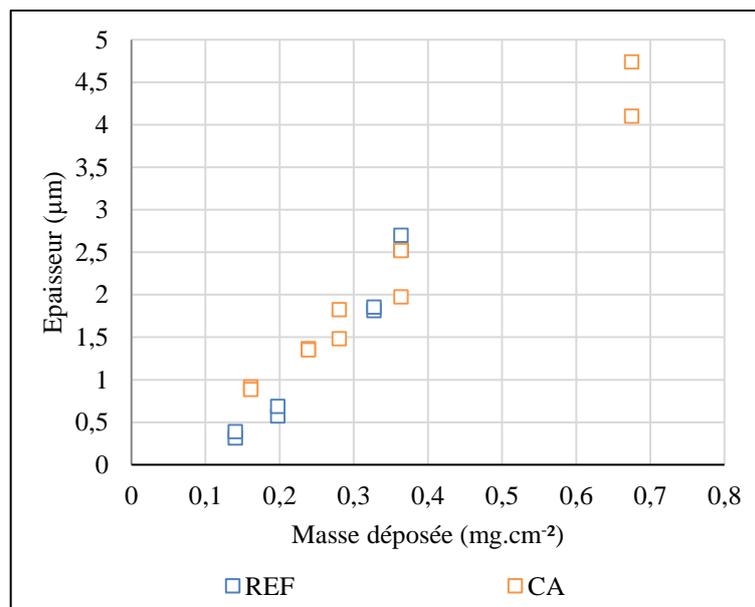


Figure 53 : Evolution de l'épaisseur en fonction de la masse photocatalytique REF et CA

Aucune différence ne semble se révéler entre les formulations REF et CA. En moyenne, pour une masse de $0,25 \text{ mg.cm}^{-2}$, la tendance indique une épaisseur de l'ordre de $1,5 \mu\text{m}$, ce qui est en très bon accord avec les attentes pour ce type de formulation étudiée.

8.5 Analyse BET (Brunauer-Emmett-Teller)

L'activité photocatalytique et, surtout, le pouvoir adsorbant des dépôts, sont deux phénomènes qui dépendent directement de la surface spécifique du dépôt. En le caractérisant pour les divers dépôts, il sera possible d'étudier l'impact de l'ajout du charbon actif sur cette caractéristique physique.

8.5.1 Dispositif expérimental et substrat

Afin de déterminer la surface spécifique, un dispositif d'analyse BET, développé par le service de Science des matériaux, a été employé. Le principe repose sur la détermination de la variation de la masse de l'échantillon via une microbalance à quartz suite à l'adsorption et la désorption de vapeur d'eau. En combinant les résultats de l'analyse avec la théorie BET, il est possible de déduire une estimation de la surface spécifique.

Pour ce type d'analyse, des cellules en quartz, illustrées à la figure 54, ont servi de support pour les formulations photocatalytiques REF et CA.

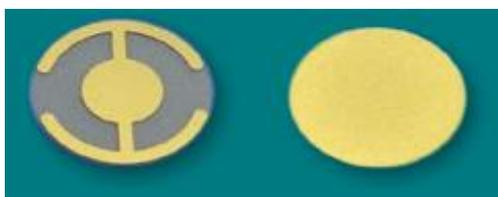


Figure 54 : Substrat en quartz utilisé pour la microbalance

8.5.2 Résultats et discussion des analyses BET

L'isotherme d'adsorption du dépôt de la formulation CA est exposée à la figure 55. Son allure générale semble proposer une isotherme de type IV caractérisée par une hystérésis suggérant un caractère mésoporeux ($2 < d_p < 50 \text{ nm}$, norme IUPAC) de l'adsorbant.

Il faut cependant garder quelques précautions quant à ce constat. En effet, l'aire de l'hystérésis apparaît très faible et peut être due à l'importante rugosité de la surface du dépôt provenant des particules de TiO_2 et de SiO_2 . L'hypothèse d'un dépôt non poreux ne peut donc être écartée sans la réalisation d'expériences complémentaires comme, par l'exemple, l'analyse BET de la poudre résultant du grattage d'un dépôt photocatalytique.

En faisant appel au modèle BET (équation (8.1)) qui décrit cette isotherme, il est aisé d'accéder à la surface spécifique S_{BET} et à une taille moyenne des pores (sous réserve de la validation de l'hystérésis). Le calcul proprement dit de S_{BET} repose sur les données de prise de masse relative (en phase d'adsorption et de désorption) correspondant au développement d'une simple monocouche d'eau à la surface interne et externe du dépôt, ce qui correspond à une humidité relative comprise entre 0 et 30 % (voir figure 55).

$$\frac{\varphi}{q_{ads} \cdot (\varphi - 1)} = \frac{c - 1}{q_m \cdot c} \cdot \varphi + \frac{1}{q_m \cdot c} \quad (8.1)$$

avec :

- φ , le taux d'humidité relative ;
- q_{ads} , la quantité de vapeur d'eau adsorbée ;
- q_m , la quantité d'eau adsorbée pour une monocouche ;
- c , la constante BET.

Quant à la taille moyenne des pores, celle-ci est calculable à partir de deux paramètres dont S_{BET} et la masse d'eau maximale qui a été adsorbée sur le substrat. A ce stade, tous les pores accessibles sont complètement remplis par l'eau qui y est présente sous forme liquide. Ainsi, en convertissant via sa densité, la masse d'eau en volume, la taille moyenne des pores se calcule en considérant que ce volume d'eau est contenu dans un pore sphérique dont la surface est égale à S_{BET} (équation (8.2)).

$$d_{p,m} = 6 \cdot \frac{V_{eau,ads}}{S_{BET}} \quad (8.2)$$

avec :

- $d_{p,m}$, le diameter de pore moyen (nm);
- $V_{eau,ads}$, volume maximum de vapeur d'eau adsorbée (mL) ;
- S_{BET} , la surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$).

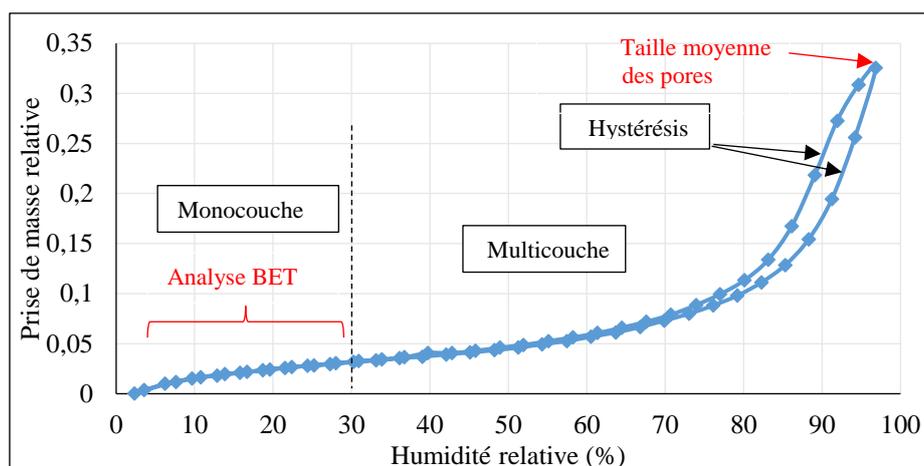


Figure 55 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau à la surface d'un dépôt CA

Les résultats de l'analyse BET des formulations REF et CA sont repris au tableau 34.

Tout d'abord, si le dépôt photocatalytique est bien mésoporeux, la taille des pores serait d'une dizaine de nm avec ou sans charbon actif. En revanche, la différence significative réside dans la surface spécifique entre les deux formulations. Avec l'ajout du charbon actif, la formulation photocatalytique voit sa surface spécifique multipliée par 3, point positif pour l'effet adsorbant souhaité.

Tableau 34 : Résultats de l'analyse BET pour les formulations REF et CA

Formulation	Masse déposée (mg.cm ⁻²)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Diamètre d _{pore} (nm)
REF	0,106 – 0,572	39,7 – 42,3	3 – 11
CA	0,21 – 0,33	109 – 126	18 – 20

8.6 Tenue mécanique des dépôts photocatalytiques

Au travers des qualités qui caractérisent un support photocatalytique efficace, nous avons notamment cité l'adhérence du dépôt sur le support d'intérêt. Ce point est primordial à l'établissement d'un procédé durable avec des coûts d'exploitations, *in fine*, qui en seront réduits.

Pour évaluer la bonne tenue des dépôts, quelques tests de résistance ont été mis en œuvre sur les supports photocatalytiques, REF et CA, dont les caractéristiques sont décrites au tableau 35.

Tableau 35 : Formulations photocatalytiques et substrats utilisés pour les essais de tenue mécanique

Caractérisation	Support	Formulation	Quantité déposée (mg.cm ⁻²)
Caractérisation de la tenue mécanique des revêtements photocatalytiques	Plaque de 10 x 10 cm ²	REF	0,27-0,4
		CA	

8.6.1 Dispositifs expérimentaux et procédure de caractérisation de la tenue mécanique des revêtements photocatalytiques

Pour caractériser l'adhérence des formulations photocatalytiques sur les dépôts, trois séries d'expériences ont été conduites sur les formulations d'intérêt.

a. Résistance hydraulique sous un jet d'eau

Un premier montage laboratoire a été mis au point et est présenté à la figure 56. Le principe repose sur la détermination d'une perte en masse des supports photocatalytiques lorsque ceux-ci sont soumis à des jets d'eau.

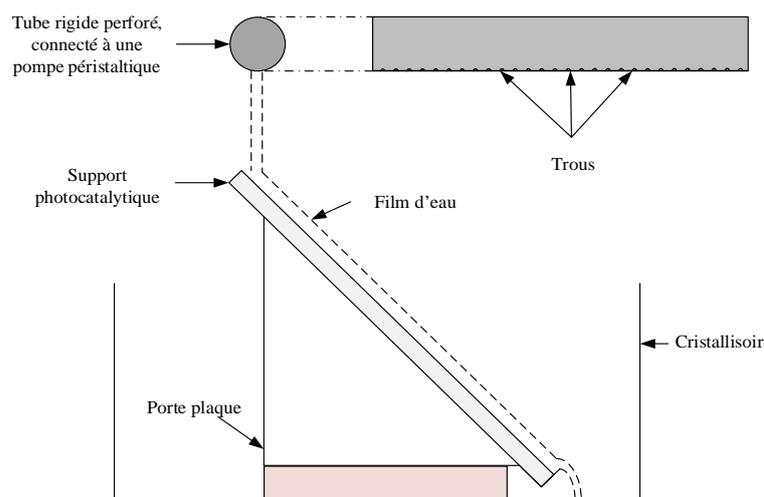


Figure 56 : Montage expérimental de caractérisation de la résistance hydraulique des dépôts face à un jet d'eau

Le dispositif expérimental se compose d'un cristalliseur contenant le support photocatalytique, lui-même posé sur un porte-plaque permettant une inclinaison d'environ 45 ° (par rapport à l'horizontale). Au niveau du mode de projection de l'eau sur le support, un tuyau rigide perforé uniformément de petits trous sur une longueur équivalente à la largeur des supports a été fabriqué. Grâce à ce dernier, un rideau de jets d'eau se projette uniformément sur le sommet du support. Les deux entrées du tuyau sont raccordées aux deux têtes de pompe d'une pompe péristaltique. Sur base d'un empotement, le débit d'eau projeté sur la plaque était de 1,74 L.min⁻¹.

Le support est soumis à cette sollicitation durant 4 h. La perte de masse est mesurée par différence de pesée avant/après expérience avec, au préalable, un traitement thermique pour s'assurer de la pesée d'un poids sec.

b. Résistance hydraulique à une agitation magnétique

Le second dispositif consiste à immerger le support photocatalytique dans un bécher contenant de l'eau déminéralisée de manière à former un angle d'environ 45° avec l'horizontale (voir figure 57). La face recouverte de photocatalyseur est dirigée vers le bas du bécher. Ce dernier est placé sur une plaque qui, grâce à l'utilisation d'un barreau magnétique, crée un frottement hydraulique durant 4 heures sur le dépôt recouvrant la plaque. La vitesse de rotation du barreau magnétique est réglée sur une vitesse d'environ 700 rpm. Après avoir subi cet essai, la plaque est séchée et pesée. Cet essai est effectué une seconde fois afin de pouvoir observer la perte de masse consécutive.

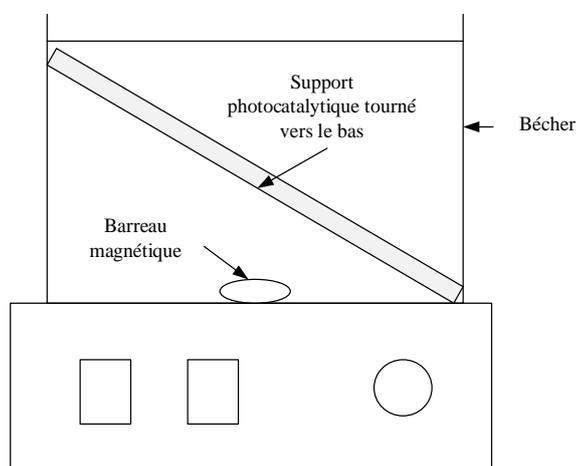


Figure 57 : Montage expérimental de caractérisation de la tenue mécanique des revêtements face à une agitation magnétique

c. Frottement manuel

Quant au dernier essai, une plaque y subit un frottement à sec avec du papier de laboratoire (voir figure 58). Concrètement, un certain poids est réparti équitablement sur le papier qui recouvre la plaque. L'opérateur tire ensuite le papier horizontalement sur une distance de 10 cm. Le poids étant réparti sur une surface plus importante que la plaque, il recouvre l'entièreté de celle-ci en début et en fin d'essai. Sa masse est donc toujours répartie sur l'ensemble de la plaque. La plaque est pesée après différents passages de masses croissantes afin de connaître les pertes successives en photocatalyseur.

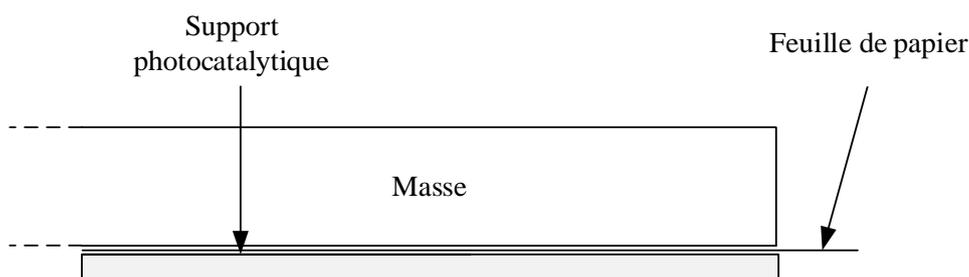


Figure 58 : Dispositif de frottement manuel pour caractériser les revêtements face à un frottement mécanique

8.6.2 Résultats et discussions des essais de tenue mécanique

Les essais de résistance face à un jet d'eau sont résumés au tableau 36.

Tableau 36 : Résultats relatifs à la tenue mécaniques des supports REF et CA

Formulation	Masse avant essai (mg)	Perte (mg)	Perte (%)
REF	29,4	0,7	2
CA	27,8	0,3	1

Les supports photocatalytiques REF et CA affichent une très faible perte relative de respectivement 2 % et 1 %.

L'investigation complémentaire sur un support CA testé successivement deux fois sous agitation magnétique aboutit à des pertes légèrement plus importantes.

Tableau 37 : Résultats des essais de résistance hydraulique d'un support CA face à une agitation magnétique

	Masse avant essai (mg)	Perte (mg)	Perte cumulée (%)
Essai 1	26,1	1,5	6
Essai 2	24,6	0,2	7

En effet, le tableau 37 indique une première perte en masse de quelques pourcents suivie par une plus faible perte. Dans ce cas de figure, la première perte est interprétée comme étant liée à un relargage de la partie superficielle/fragile du revêtement et qui est inhérent à la nature de la formulation.

Bien que les pertes soit faibles dans les conditions opératoires investiguées, il ne faut cependant pas oublier un point crucial qui est le domaine de validité de ces tests. En effet, l'exposition du support via l'hydrodynamique mise en jeu n'est pas représentative des conditions d'utilisation à l'échelle industrielle.

Il est d'ailleurs important de noter que les dépôts sont sensibles à des contraintes mécaniques du type rayures qui peuvent se multiplier et engendrer la détérioration progressive des performances photocatalytiques du support à terme.

Cela a été montré dans les essais de frottement mécanique menés sur un support CA. Différents essais successifs résumés au tableau 38, montrent que les pertes cumulées augmentent jusqu'à dépasser 10 % de perte globale.

Tableau 38 : Résultats des essais de frottement mécanique sur un support CA

	Masse tractée (g)	Masse avant essai (mg)	Perte (mg)	Perte cumulée (%)
Essai 1	680	40,4	0,7	2
Essai 2	680	39,7	0,7	3
Essai 3	2180	39	1,2	6
Essai 4	Frottement manuel léger	37,8	0,6	8
Essai 5	Frottement manuel appuyé	37,2	2,4	14

Suite aux résultats expérimentaux présentés, la tenue mécanique apparaît suffisante pour la réutilisation des supports mais certaines précautions sont tout de même à prendre quant à leur manipulation répétée.

8.7 Pouvoir adsorbant des supports photocatalytiques

Dans l'élaboration des formulations photocatalytiques, nous avons présenté l'objectif d'incorporer du charbon actif dans la formulation de référence REF et ainsi obtenir la formulation CA. Pour rappel, grâce à l'ajout d'adsorbant, l'idée d'introduire un adsorbant est de promouvoir le transfert des polluants à la surface du support et d'accélérer la cinétique de photodégradation.

Pour ces essais, les supports photocatalytiques, ici des lames de microscope revêtues sur leurs deux faces par les formulations REF et CA, ont été mises en contact avec une solution de pesticide. Les caractéristiques des supports photocatalytiques sont données au tableau 39.

A titre de comparaison, une suspension de TiO_2 a également été étudiée pour mettre en évidence d'éventuelles différences entre les deux mises en œuvre du photocatalyseur.

Tableau 39 : Formulations photocatalytiques et substrats utilisés pour les essais d'adsorption

Caractérisation	Support	Formulation	Quantité déposée sur 2 faces (mg.cm ⁻²)
Caractérisation du pouvoir adsorbant des revêtements photocatalytiques	Lames de microscope	REF	0,261 - 0,285
		CA	0,289 - 0,318

8.7.1 Dispositif expérimental et procédure de caractérisation du pouvoir adsorbant des revêtements photocatalytiques

Le système expérimental d'adsorption, présenté à la figure 59 (a), comporte un bain en inox « mixBATH » de la marque 2mag[®] dans lequel est immergé un agitateur magnétique multiposte (jusqu'à 15 positions d'agitation) « MIXdrive 15 » de la même marque. La température du bain est fixée à 10 °C à l'aide d'un cryostat JULABO[®] F25 disposant d'une sonde externe. La recirculation de l'eau est réalisée grâce à une pompe péristaltique à double tête. Sur chaque position d'agitation magnétique est placé un flacon en verre ambré PYREX[®] de 120 mL contenant le support (lame de microscope couverte sur les deux faces, placée de biais) ou la suspension photocatalytique, une puce magnétique revêtue de PTFE et la solution contenant l'adsorbat (cf. figure 59 (b)). L'agitation dans le flacon est fixée à 600 rpm.

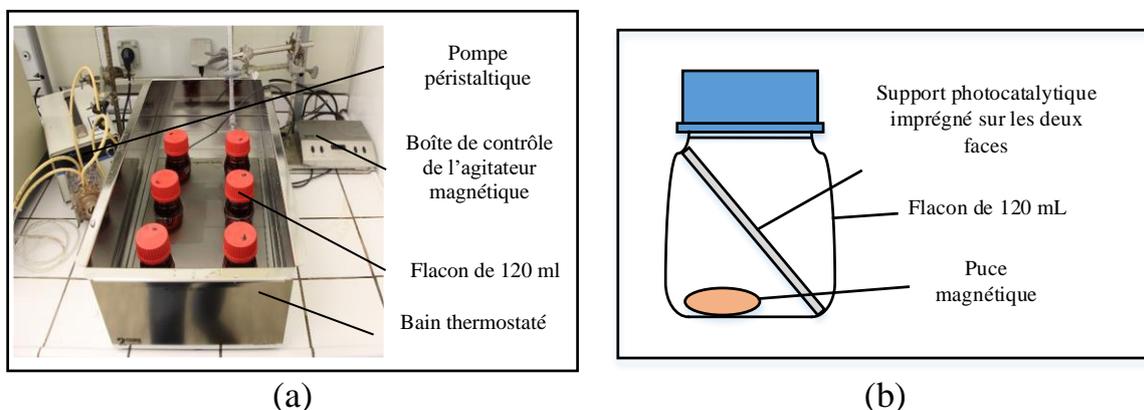


Figure 59 : (a) Système d'adsorption, (b) Positionnement du photocatalyseur au sein du flacon

Chaque formulation a été testée avec des solutions de 200 ppb environ en chacun des pesticides. Dans le cas des suspensions, une concentration plus importante de 500 ppb a été ciblée pour s'assurer que la concentration de chaque pesticide n'atteigne pas les limites de quantification de l'analyseur à la fin des essais. La concentration de TiO₂ en suspension était approximativement de 38 mg.L⁻¹, valeur légèrement supérieure à la concentration équivalente de 31 mg.L⁻¹ affichée par les supports photocatalytiques.

A intervalles de temps réguliers, des échantillons d'approximativement 1 mL ont été prélevés pour être analysés par HPLC. L'ensemble des conditions expérimentales est résumé au tableau 40.

Tableau 40 : Conditions opératoires des essais d'adsorption

Paramètres opératoires	Valeurs	
Photocatalyseur	REF & CA	TiO ₂
Conc. ini. atrazine (ATZ) (ppb)	190	515
Conc. ini. bentazone (BTZ) (ppb)	210	501
Conc. ini. isoproturon (ISP) (ppb)	200	470-530
Température (°C)	10	
Volume (mL)	120	
Vitesse d'agitation (rpm)	600	
Nombre d'essais	Un seul essai pour chaque lame/pesticide : 6 essais Trois essais pour chaque suspension/pesticide : 9 essais	

8.7.2 Résultats et discussions des essais d'adsorption

a. Supports REF et CA

Le suivi temporel de l'évolution de la concentration en pesticide pour les formulations REF et CA est exposé à la figure 60.

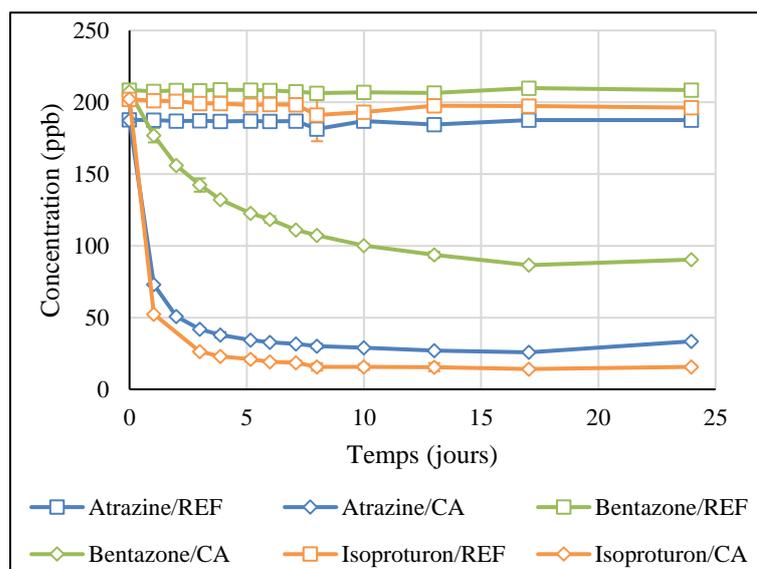


Figure 60 : Evolution de l'adsorption de chaque pesticide sur les substrats photocatalytiques REF et CA

Dans le cas de la formulation REF, aucune décroissance significative de la concentration en solution n'est mise en évidence.

Parmi les 3 pesticides, c'est l'isoproturon (ISP) qui présente le plus faible taux d'adsorption avec seulement 3 % après 24 jours de contact comme le montre le tableau 41. En présence de charbon actif, l'adsorption devient en revanche beaucoup plus significative avec des taux d'adsorption de minimum 58 % pour la bentazone (BTZ) et de maximum 92 % pour l'isoproturon.

Tableau 41 : Taux d'adsorption des pesticides sur les supports REF et CA après 24 jours d'essai

	REF	CA
Atrazine	0 %	86 %
Bentazone	0 %	58 %
Isoproturon	3 %	92 %

Outre cela, graphiquement, la présence d'un « palier » prononcé dans l'évolution temporelle de la concentration en ATZ (atrazine) et en ISP témoigne du fait qu'un équilibre a été atteint, et ce après quelques jours de test. Les temps d'équilibre estimés pour chaque pesticide sont mentionnés au tableau 42.

Tableau 42 : Temps d'équilibre estimés pour tous les systèmes étudiés

	REF	CA
Atrazine	-	~ 10 jours
Bentazone	-	~ 16 jours
Isoproturon	-	~ 10 jours

Nous pouvons déduire un caractère plus polaire de la part de la bentazone car elle affiche un temps d'équilibre plus conséquent que les deux autres pesticides. Dans la méthode d'analyse via HPLC-PDA qui exploite une colonne à phase inverse, parmi les 3 pesticides, c'est d'ailleurs la bentazone qui est éluée en premier, signe de sa polarité plus importante.

Ces résultats plus élevés montrent que le charbon actif joue bel et bien son rôle d'adsorbant malgré sa faible présence dans la composition de la formulation. Toutefois, le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre est conséquent, signe que la vitesse d'adsorption est lente, ce qui peut constituer un obstacle dans l'idée de promouvoir le transfert des polluants à la surface des sites actifs du photocatalyseur.

b. Suspensions de TiO₂

En suspension, le TiO₂ présente une surface de contact plus importante que sur un support. Il est ainsi plus susceptible d'adsorber une quantité de pesticide plus

importante. A la vue des essais repris à la figure 61 pour une concentration en TiO_2 de 38 mg.L^{-1} et conformément à ce qui a été vu avec la formulation REF, le TiO_2 ne développe pas d'interactions importantes avec l'ATZ et la BTZ. Seule l'isoproturon semble adsorbée de façon plus significative comme l'indique le tableau 43.

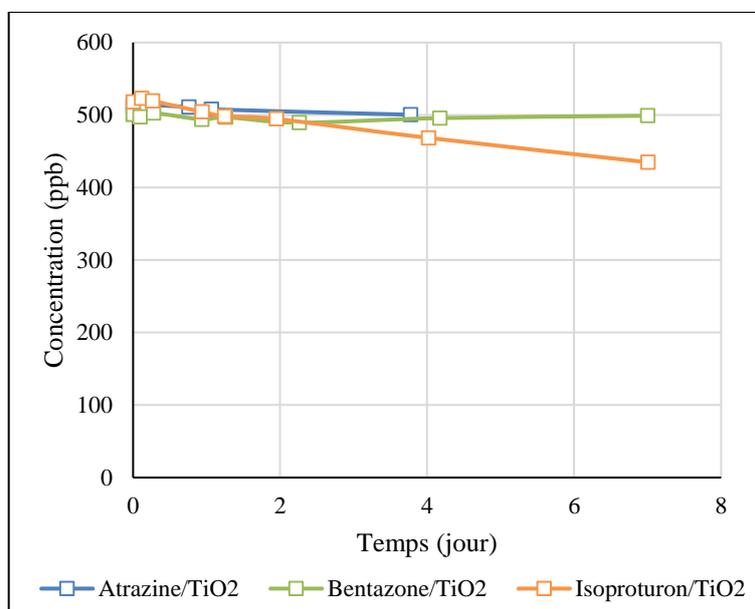


Figure 61 : Evolution de l'adsorption de chaque pesticide sur une suspension de TiO_2

Tableau 43 : Taux d'adsorption des pesticides sur des suspensions de TiO_2 après 7 jours

	TiO_2
Atrazine	6,6 % \pm 9 %
Bentazone	0,8 % \pm 1,5 %
Isoproturon	17,1 % \pm 7,4 %

8.8 Conclusion

L'étude de l'état de surface des revêtements REF et CA par l'intermédiaire d'analyses MEB, au microscope optique et par profilométrie ont clairement montré que les formulations affichaient un **aspect granuleux** qui trouve son origine dans la nature des éléments qui les composent (**particules de TiO_2 et de silice**).

En outre, pour **une masse surfacique cible de $0,25 \text{ mg.cm}^{-2}$** , ces revêtements rugueux sont caractérisés par **une épaisseur approximative de $1,5 \mu\text{m}$** , valeur attendue pour ce type de formulation.

Dans les conditions expérimentales investiguées, **les dépôts se sont montrés résistants** face à diverses sollicitations hydrauliques, démontrant qu'ils pouvaient

être réutilisés sans perte photocatalytique conséquente. Toutefois, des précautions doivent être prises quant à d'éventuels frottements mécaniques.

Si sur l'aspect « visuel » les formulations REF et CA ne se différencient pas, il n'en est pas de même pour les résultats des analyses BET. **La formulation CA** incorporant du charbon actif **affiche une surface spécifique de $118 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$** , ce qui est jusqu'à 3 fois plus important que **la surface spécifique de $41 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ de la formulation REF**. Ce constat favorable à l'amélioration du pouvoir adsorbant a d'ailleurs été appuyé par les résultats des **essais d'adsorption** qui ont démontré **un pouvoir adsorbant accru lorsque le charbon actif est présent dans la formulation**.

En effet, avec la **formulation REF**, **l'adsorption des pesticides** est quasiment **inexistante** ($\approx 0 \%$ d'adsorption). C'est uniquement lorsque le photocatalyseur est exploité en suspension que quelques pourcents d'adsorption ont pu être atteints.

Comparativement, sur l'ensemble des pesticides avec **la formulation CA**, **l'isoproturon et l'atrazine** sont les pesticides qui se sont adsorbés le mieux avec des **taux d'absorption d'environ 90 %**.

Cependant, **la vitesse d'adsorption est relativement lente**. Ce point est donc à garder à l'esprit dans l'interprétation des essais photocatalytiques qui vont être présentés.

Chapitre 9 **Dégradation photocatalytique des pesticides et sélection d'une formulation photocatalytique**

9.1 Introduction

La conception d'un photoréacteur de laboratoire performant nécessite, au préalable, de sélectionner la formulation photocatalytique qui s'avère être la plus performante pour dégrader les pesticides. Cette étape cruciale de sélection ne peut se réaliser sans mener des essais de photocatalyse qui donneront, par la même occasion, des renseignements sur les cinétiques de photodégradation suivies par les pesticides cibles dans notre dispositif.

En outre, comme cela a déjà été évoqué au chapitre 6, notre future installation se base sur une unité de stérilisation qui exploite un rayonnement UVC, détruisant les germes, mais aussi capable de dégrader par photolyse les molécules organiques. Il convient de répondre à trois questions importantes :

- Par rapport à la photolyse UVC des pesticides, le photocatalyseur améliore-t-il réellement les performances de photodégradation ?
- Quelle est la masse de photocatalyseur optimale ?
- L'utilisation d'un rayonnement UVA qui, comparativement à une lampe UVC de même puissance, émet un flux de photons plus important, est-elle plus efficace pour photodégrader les pesticides ?

C'est dans cette partie que des réponses, parfois seulement partielles, seront apportées aux questions qui viennent d'être posées en exploitant un dispositif expérimental de photocatalyse qui est détaillé au point suivant.

9.2 Dispositif expérimental préliminaire et procédure de photocatalyse

9.2.1 Dispositif expérimental

Le dispositif de photocatalyse mis en œuvre et illustré à la figure 62, se compose d'un agitateur orbital IKA® KS 260 basic dont la vitesse d'agitation est réglée sur 75 rpm sur lequel est placé une boîte de Pétri qui contient 200 mL d'une solution de pesticides, en général de 500 ppb, à photodégrader et le support photocatalytique. La boîte de Pétri est dotée d'un couvercle en quartz, transparent au rayonnement UVC. Trois lampes germicides HNS 8W G5 de la marque OSRAM® sont placées à environ 20 cm au-dessus du photocatalyseur et produisent chacune une puissance lumineuse de 8 W.

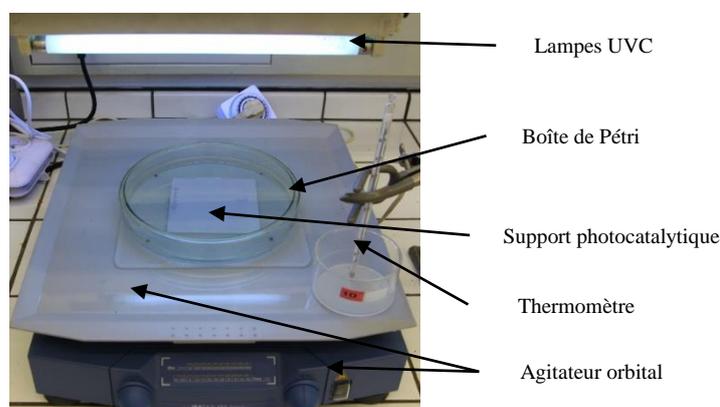


Figure 62 : Système de photocatalyse

Une analyse spectrale fournie par le constructeur indique que les lampes affichent un pic d'intensité à la longueur d'onde de 254 nm. Une étude a été effectuée sur le spectre d'émission des lampes afin de déterminer la fraction de puissance lumineuse perçue par le photocatalyseur et dont la gamme spectrale coïncidait avec le domaine d'activation du photocatalyseur, c'est-à-dire entre 230 et 390 nm. Pour la caractérisation du flux lumineux, un spectroradiomètre (Solatell Sola-Scope 2000) a été utilisé afin de relever le spectre d'émission de la lampe reçu par le photocatalyseur à travers le couvercle en quartz (cf. figure 63).

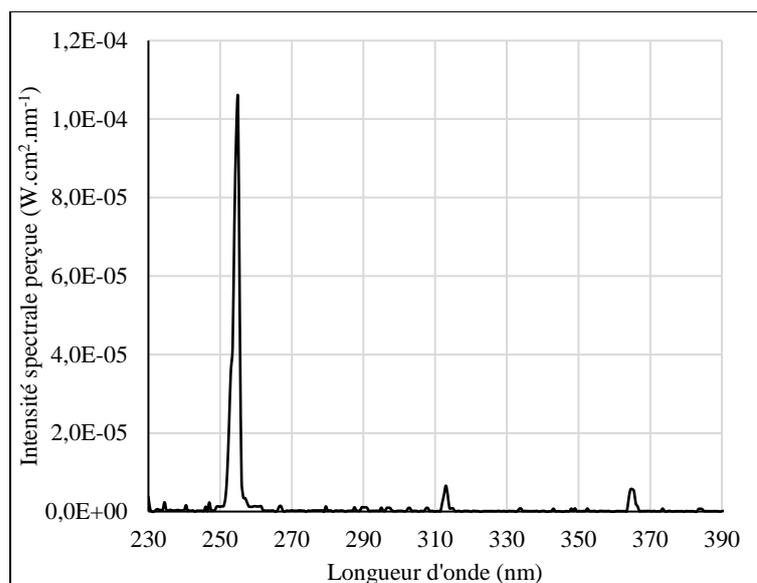


Figure 63 : Spectre lumineux des lampes HNS 8W G5 perçu par le photocatalyseur

Les résultats d'analyse (intégration du spectre) indiquent que la puissance surfacique efficace perçue par le photocatalyseur a été estimée à $0,293 \text{ mW.cm}^{-2}$, ce qui pour une surface de 100 cm^2 correspond à une puissance de $29,3 \text{ mW}$. L'homogénéité du rayonnement a été vérifiée sur toute la surface occupée par le support photocatalytique.

Les lampes UVC étant germicides, le rayonnement émis est nocif pour la santé et plus particulièrement pour la peau et les yeux. Pour ces raisons, le dispositif est entièrement confiné dans un caisson. L'espace restreint provoque une accumulation de chaleur dans l'enceinte, susceptible de provoquer une augmentation de température. La température a donc été mesurée au cours des essais. Généralement, l'augmentation de température ne dépassait pas les 15 °C , entre 18 °C et 33 °C .

Les conditions opératoires générales sont résumées au tableau 44. Des informations opératoires complémentaires propres à chaque expérience seront fournies par la suite.

Tableau 44 : Paramètres opératoires généraux pour le dispositif expérimental préliminaire

Paramètres opératoires	Valeur
Puissance de la lampe (W)	3 lampes de 8 W
Support photocatalytique	Plaque en verre de 10 x 10 cm ² avec une masse de dépôt cible de 0,25 mg.cm ⁻² sur une seule face
Volume de solution (mL)	200
Vitesse d'agitation (rpm)	75
Température (°C)	18-33
Concentration cible du pesticide (ppb)	500
Outil analytique de la phase liquide	HPLC-PDA
Durée de l'essai	Photocatalyse de 2 heures

9.2.2 Procédure expérimentale

Lors d'un essai de photocatalyse, une solution de pesticide(s) de départ est préparée suivant le protocole du point 7.2. Avant chaque essai, les lampes du dispositif sont allumées durant 15 min afin d'assurer une stabilité du rayonnement émis. L'essai de photocatalyse débute lorsque la boîte de Pétri contenant le support photocatalytique et la solution de pesticide(s) est déposée sur la table à agitation orbitale.

L'évolution de la concentration a été suivie par analyse HPLC-PDA comme décrit au point 7.3.1. Pour chaque vial, le volume prélevé était de 700 µL à raison de 7 fois par essai, ce qui représente 2,5 % du volume total.

Il est à noter que les essais de photolyse se sont déroulés dans les mêmes conditions expérimentales mais sans photocatalyseur.

Afin d'interpréter les essais de photo(cata)lyse et sur base de la théorie développée au chapitre 4, une méthodologie a été mise en place pour déterminer des paramètres cinétiques clés qui seront exploités pour comparer les performances des différentes formulations photocatalytiques.

9.3 Détermination de paramètres cinétiques clés

Jusqu'à présent, il a été discuté des divers schémas réactionnels aboutissant toujours à la même expression générale :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{obs} \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad (9.1)$$

Suivant le schéma considéré, k_{obs} et K_L sont définis différemment. Le but n'est donc pas ici de leur attribuer une signification physique mais plutôt une valeur pour permettre la caractérisation des performances photocatalytiques d'un support photocatalytique.

Etant dans un système considéré comme parfaitement homogène, la vitesse réactionnelle, (relation (9.1)) est une variation de la concentration en une molécule organique par unité de temps et correspond donc, par définition, à la dérivée par rapport au temps de l'expression $C=f(t)$ avec C_0 , la concentration initiale. La solution réside donc en l'intégration de l'expression cinétique par rapport au temps qui doit être, *in fine*, transposée aux résultats.

$$-\int dC = \int k_{obs} \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \cdot dt \quad (9.2)$$

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} + \int_{C_0}^C K_L \cdot dC = - \int_0^t k_{obs} \cdot K_L \cdot dt \quad (9.3)$$

Il est supposé toutefois que les constantes sont indépendantes de la concentration et du temps, ce qui permet de les extraire de l'intégration et d'obtenir la relation finale suivante :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) + K_L \cdot (C - C_0) = -k_{obs} \cdot K_L \cdot t \quad (9.4)$$

Telle quelle, cette expression n'est pas exploitable en vue de déterminer k_{obs} et K_L car la concentration est un paramètre implicite qui empêche de l'isoler dans la relation ci-dessus. Il est toutefois possible de linéariser l'équation :

$$\frac{\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)}{(C - C_0)} = -k_{obs} \cdot K_L \cdot \frac{t}{(C - C_0)} - K_L \quad (9.5)$$

$$y = -k_{obs} \cdot K_L \cdot x - K_L \quad (9.6)$$

avec :

$$y = \frac{\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)}{(C - C_0)} \quad (9.7)$$

et

$$x = \frac{t}{(C - C_0)} \quad (9.8)$$

Ayant à disposition les données expérimentales $C=f(t)$, une droite dont la pente vaut « $-k_{obs} \cdot K_L$ » et l'ordonnée à l'origine « $-K_L$ » permet d'accéder aux divers paramètres présentés à la figure 64.

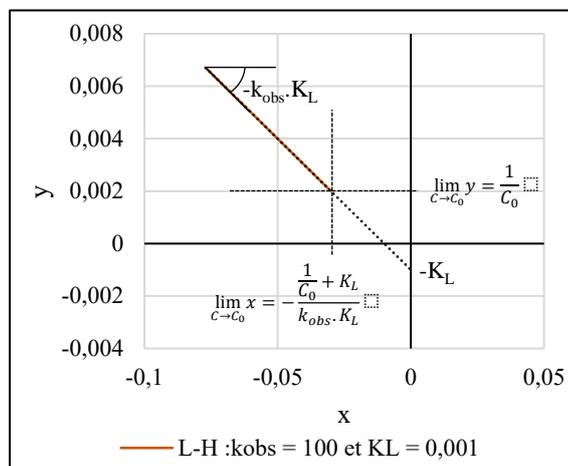


Figure 64 : Représentation graphique de la linéarisation du modèle de Langmuir Hinshelwood

Cette relation générale peut, dans certains cas, se simplifier et s'apparenter à une cinétique du pseudo-premier ordre. Dans les cas bien précis où $K_L \cdot C$ est faible ($K_L \cdot C \ll 1$), l'équation (9.1) se simplifie :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{obs} \cdot K_L \cdot C \quad (9.9)$$

Après intégration, nous arrivons à :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{obs} \cdot K_L \cdot t \quad (9.10)$$

$$y = -k_{obs} \cdot K_L \cdot x \quad (9.11)$$

où :

$$y = \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \tag{9.12}$$

et
$$x = t \tag{9.13}$$

A nouveau, par régression linéaire, il est possible de connaître « $-k_{obs} \cdot K_L$ » qui peut être plus simplement formulé par la constante cinétique du pseudo-premier ordre k afin de mettre en évidence la correspondance de l'expression (9.9) avec une cinétique réactionnelle d'ordre unitaire. Un exemple est illustré aux figures 65(a) et 65(b) pour comprendre l'impact de ce paramètre sur les évolutions $C=f(t)$ et $\ln(C/C_0)=f(t)$. On y remarque très clairement une transformation progressive du modèle de LH vers une cinétique du pseudo-premier ordre lorsque K_L affiche des valeurs inférieures à $10^{-3} \text{ L} \cdot \mu\text{g}^{-1}$.

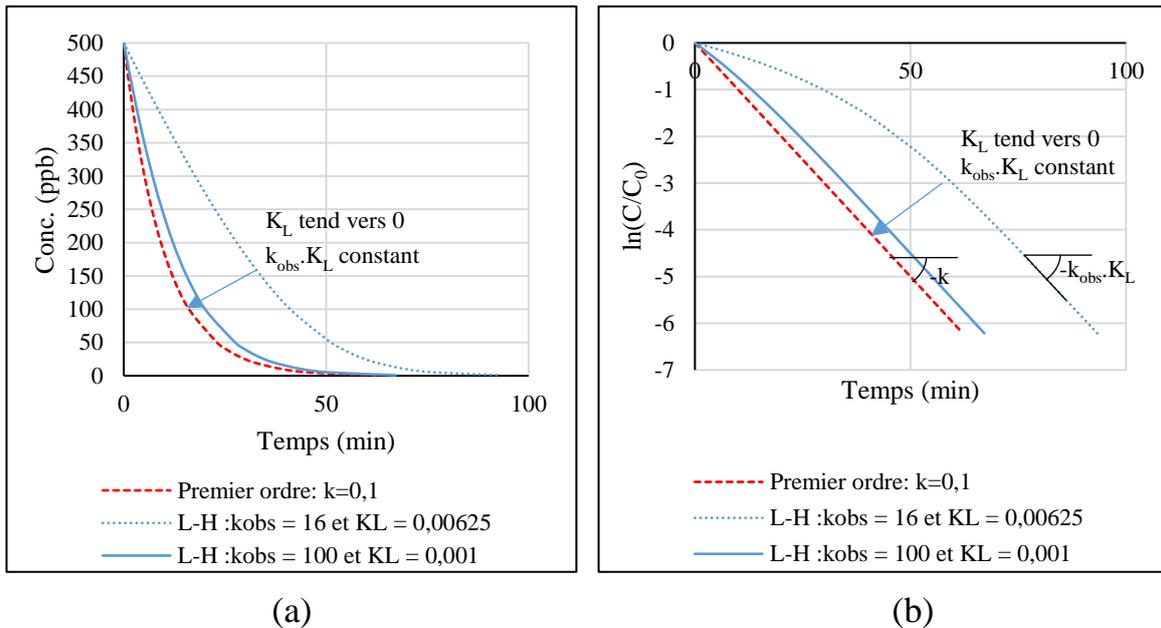


Figure 65 : (a) Evolution de $C(t)$ pour différents K_L ; (b) Evolution de $\ln(C(t)/C_0)$ pour différents K_L (profils calculés pour $C_0= 500$ ppb)

En pratique, les deux modèles sont utilisés pour caractériser les résultats de photocatalyse. Il est nécessaire de définir un paramètre commun permettant de caractériser les essais de photocatalyse. Pour ce faire, le temps de demi-vie, c'est-à-dire le temps nécessaire pour que la concentration en pesticide diminue de moitié a été choisi.

Le tableau 45 décrit, pour chaque loi cinétique, l'équation intégrée et linéarisée, donnant accès au temps de demi-vie.

Tableau 45: Expression du temps de demi-vie en fonction de la loi cinétique considérée

	Pseudo-premier ordre	Langmuir-Hinshelwood
Loi cinétique	$r = k \cdot C$	$r = k_{obs} \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}$
Intégration & Linéarisation	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k \cdot t$	$\frac{\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)}{(C - C_0)} = -k_{obs} \cdot K_L \cdot \frac{t}{(C - C_0)} - K_L$
Temps de demi-vie ($T_{1/2}$, min)	$T_{1/2} = -\frac{\ln\left(\frac{1}{2}\right)}{k}$	$T_{1/2} = -\frac{\ln\left(\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2} \cdot K_L \cdot C_0}{k_{obs} \cdot K_L}$

Etant donné la réalisation d'essais répétés, les paramètres cinétiques qui seront utilisés et présentés dans la partie expérimentale sont le résultat d'une moyenne accompagnée d'un intervalle de confiance (loi student à 95 %).

9.4 Identification du modèle cinétique relatif à chaque pesticide

L'évaluation et la comparaison des performances photocatalytiques est menée par la détermination du temps de demi-vie ($T_{1/2}$) de chaque pesticide.

Sur base de résultats expérimentaux, le modèle cinétique qui traduit au mieux les tendances qui sont observées pour les essais de photolyse et de photocatalyse a été sélectionné.

9.4.1 Photolyse

Dans le cas de la photolyse, aucun photocatalyseur n'est présent et la dégradation provient uniquement du rayonnement énergétique (UVC) capable de « briser » les liaisons de la molécule cible. La photolyse des pesticides a été étudiée par différents auteurs :

- Chen *et al.* (2009); Héquet *et al.* (2001) pour l'atrazine ;
- Pelizzetti *et al.* (1989); Eyheraguibel *et al.* (2009) pour la bentazone ;
- Azizi *et al.* (2013); López-Muñoz *et al.* (2013) pour l'isoproturon ;

Pour les 3 pesticides, les auteurs ont observé une cinétique du premier ordre. Expérimentalement, cela a été également confirmé grâce aux essais illustrés à la figure 66(a) et particulièrement à la figure 66(b). Les résultats sont issus d'expérimentations présentées au point 9.6.1. La relation linéaire entre le logarithme de la concentration relative et le temps avec des coefficients de

régression linéaire (R^2) supérieurs à 0,99, confirment l'utilisation d'une cinétique du premier ordre.

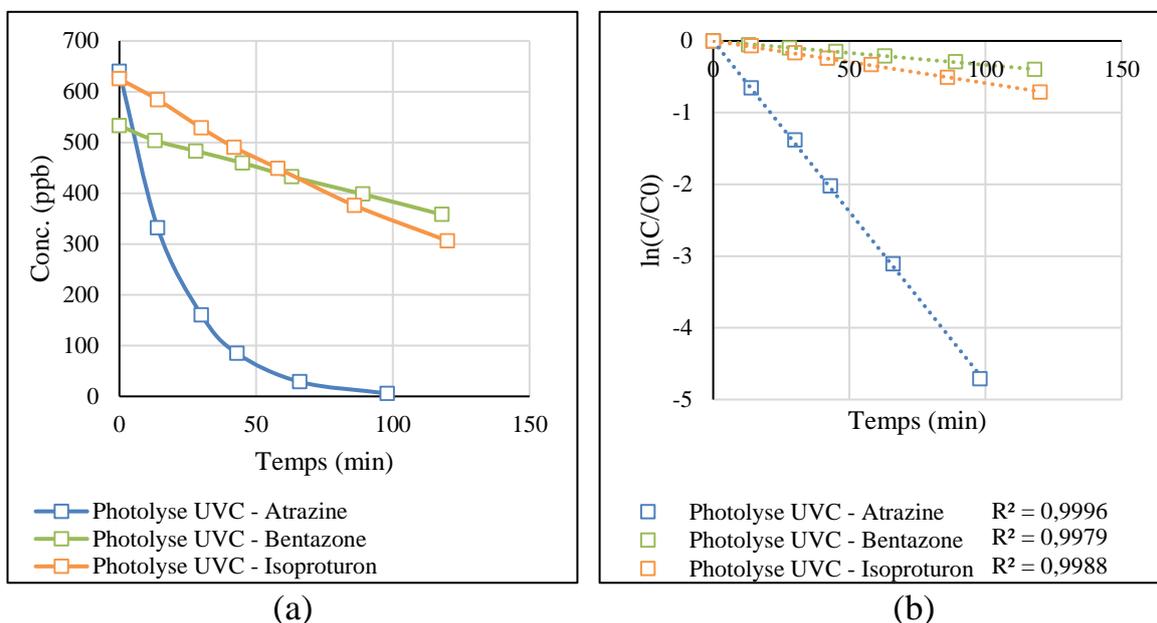


Figure 66 : Photolyse UVC des pesticides : (a) Evolution temporelle de la concentration ; (b) Evolution temporelle du logarithme de la concentration relative

9.4.2 Photocatalyse

Pour les mêmes essais, avec cette fois ajout d'un support photocatalytique (REF ou CA), les profils de concentration sont différents pour la bentazone et l'isoproturon. Cela se remarque à la figure 67(b) où la bentazone et l'isoproturon affichent une déviation par rapport à la linéarité. L'utilisation du modèle de Langmuir-Hinshelwood permet de s'assurer d'une bonne détermination du temps de demi-vie.

De façon générale, pour la photocatalyse de ces trois pesticides, la littérature fait état du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood mais pour des concentrations bien plus élevées que dans notre problématique.

En effet, pour l'atrazine, McMurray *et al.* (2006) ainsi que Parra *et al.* (2004) concluent à l'utilisation d'un modèle de LH pour des concentrations supérieures à 30 ppm et 15 ppm respectivement.

Dans leur étude sur la photocatalyse de la bentazone, Seck *et al.* (2012); Gholami *et al.* (2015) ont également mis en avant l'utilisation du modèle de LH pour des concentrations supérieures à 20 ppm. Pourata *et al.* (2009) mentionnent une concentration de 15 ppm.

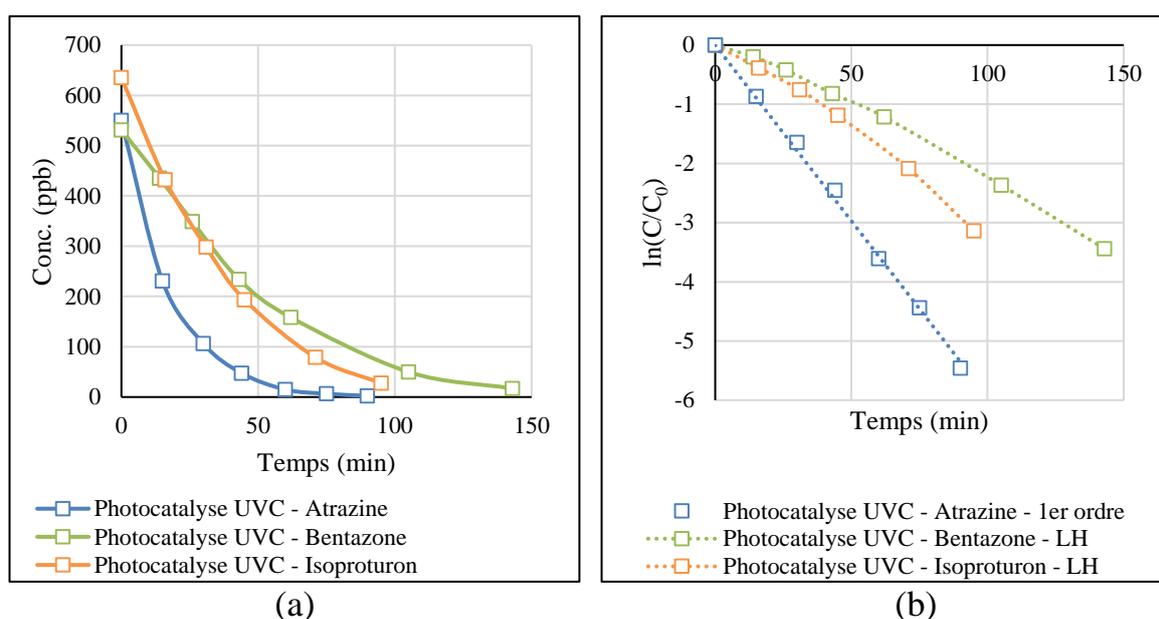


Figure 67 : Photocatalyse UVC des pesticides : (a) Evolution temporelle de la concentration ; (b) Evolution temporelle du logarithme de la concentration relative

López-Muñoz *et al.* (2013); Parra *et al.* (2002); Thomas *et al.* (2014) ont tous retrouvé une cinétique du pseudo-premier ordre pour modéliser la photocatalyse de l'isoproturon dont les concentrations allaient de 3 à 50 ppm.

Cette divergence de résultats provient probablement des différences entre les dispositifs expérimentaux, la mise en œuvre du photocatalyseur propre à chaque étude. Dans tous les cas, l'utilisation du modèle de LH nous semble s'imposer dans la détermination du temps de demi-vie de la bentazone et de l'isoproturon.

9.5 Prétraitement et réutilisation des substrats photocatalytiques

Avant d'aborder les résultats expérimentaux, quelques informations complémentaires doivent être apportées sur la mise en place d'un prétraitement et la réutilisation des supports.

Dans le protocole expérimental de préparation des supports établi par CERTECH, la dernière étape de préparation de ceux-ci est un séchage thermique des dépôts préalablement à une courte irradiation UVC (1 h) des supports à l'air libre. Ce traitement « conventionnel » est appelé P1.

Quelques essais préliminaires de photocatalyse et de réutilisation successive des plaques ont mis en évidence des variations des temps de demi-vie déterminés lors de l'étude de la photocatalyse des pesticides cibles et, notamment pour l'étude de la photocatalyse de la bentazone avec les formulations photocatalytiques REF et

CA. Malheureusement, ces variations illustrées aux figures 68(a) et 68(b) rendent les conclusions plus difficiles à tirer.

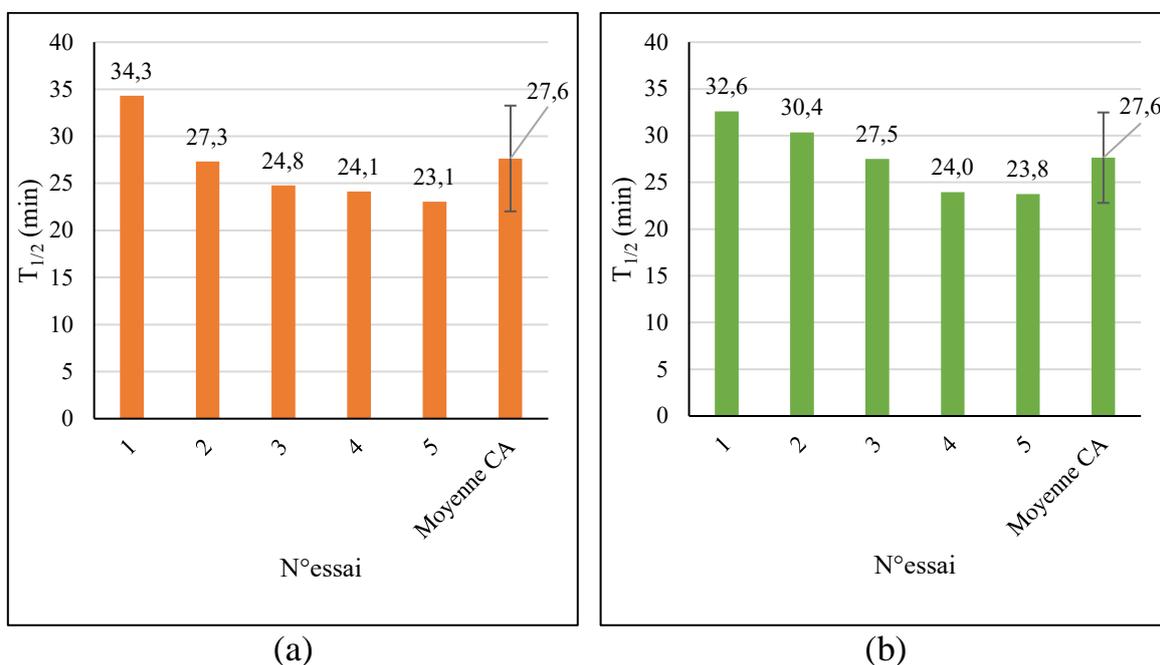


Figure 68 : Résultats de 5 réutilisations d'un même support pour la photocatalyse de : (a) l'isoproturon et (b) la bentazone

Aux termes des 4 essais sur 5 illustrés ci-dessus, $T_{1/2}$ se stabilise démontrant que les performances photocatalytiques du revêtement s'améliorent. De ces résultats, il semble que les revêtements ne soient pas photoactivés complètement à l'issue du traitement initial.

Sur cette base, deux autres prétraitements, P2 et P3, ont été développés et testés sur la combinaison pesticide/formulation qui a démontré une variabilité importante, c'est-à-dire bentazone/CA ; afin de s'assurer de la « photoactivation » complète des substrats photocatalytiques.

Le prétraitement P2 consiste, avant une première utilisation d'un support photocatalytique, à l'irradier sous UVC durant une période de 10 h et à l'air libre.

Le prétraitement P3 se distingue du précédent par une irradiation UVC de 10 h dans l'eau ultrapure. De cette manière, nous reproduisons une « photocatalyse » qui active le photocatalyseur.

Entre deux essais de réutilisation, tout comme pour P1, P2 et P3, les substrats photocatalytiques sont rincés à l'eau ultrapure et irradiés sous UVC à l'air libre durant 1 h.

Entre ces deux modes de prétraitement (P2 et P3), une nette amélioration de la répétabilité des résultats de photocatalyse pour la bentazone a été obtenue avec le prétraitement P3 (cf. figures 69(a) et 69(b)).

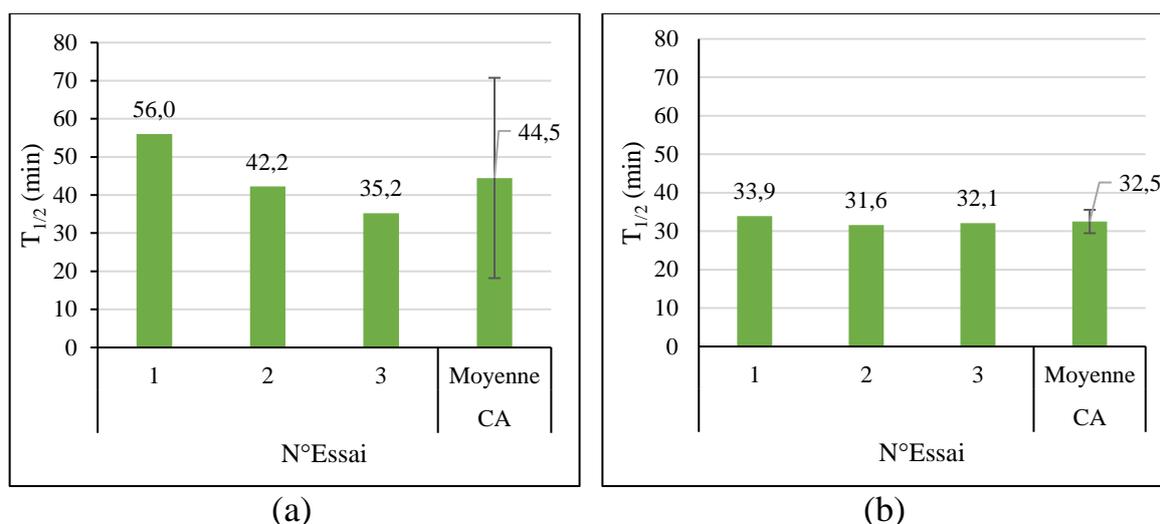


Figure 69 : Photocatalyse UVC de la bentazone avec la formulation CA : réutilisation des substrats photocatalytiques après : (a) avec traitement P2 et (b) avec traitement P3

Le traitement P3 a été conservé pour mener à bien l'ensemble des essais qui vont être présentés. Cependant, en dépit de cette mise au point, les essais déjà réalisés avec les traitements P1 et P2 et n'ont pas pu être recommencés à temps avec ce prétraitement.

9.6 Photolyse et photocatalyse UVC de chaque pesticide séparé avec les formulations REF et CA

Dans ce point, les performances photocatalytiques des formulations REF et CA vont être comparées entre elles mais aussi avec les résultats de photolyse. Par la même occasion, les cinétiques de photodégradation entre pesticides seront commentées.

Pour établir ces comparaisons générales entre pesticides et formulations photocatalytiques, la totalité des résultats, tous traitements (P1, P2 et P3) confondus, a été considérée. En plus des conditions standards issues du tableau 44, le tableau 46 spécifie les conditions opératoires dans lesquelles les essais ont été réalisés.

Tableau 46 : Paramètres opératoires spécifiques aux essais de photo(cata)lyse UVC de chaque pesticide

Paramètres opératoires	Valeurs		
Conc. ini. (ppb)	450-600 (ATZ, BTZ ou ISP)		
Dépôts photocatalytiques (mg.cm ⁻²)	REF : 0,172 – 0,310 CA : 0,237 – 0,410		
Nombre d'essais	ATZ	BTZ	ISP
	REF 4 essais	9 essais	6 essais
	CA 16 essais	14 essais	11 essais
Prétraitement	P1 ou P2 ou P3		

9.6.1 Résultats et discussions

La figure 70 reprend les temps de demi-vie moyens et l'intervalle de confiance pour chaque pesticide face à la photolyse et la photocatalyse UVC (REF et CA).

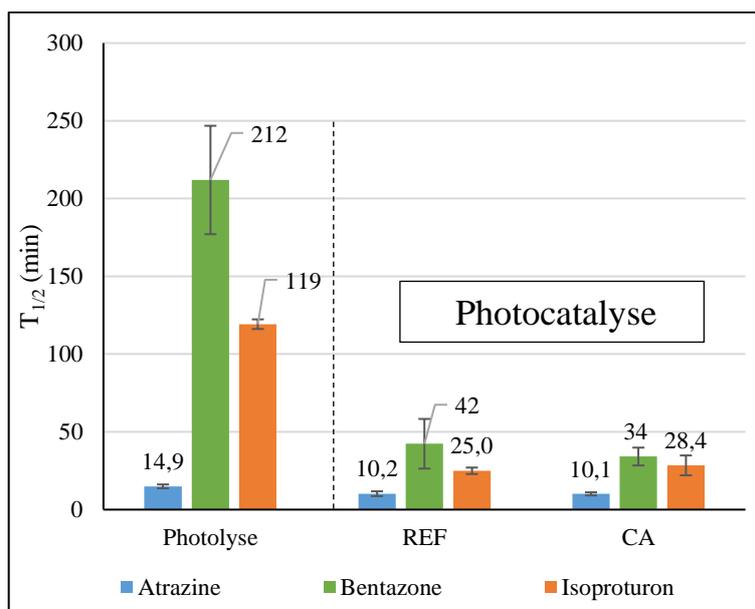


Figure 70 : Temps de demi-vie de la photo(cata)lyse UVC de chaque pesticide pour les formulations REF et CA

Sur l'aspect **photolyse**, les 3 pesticides affichent des cinétiques du premier ordre (point 9.4) et des temps de demi-vie relativement différents, image de leur résistance respective face au rayonnement UVC. Par rapport à la BTZ, l'ATZ **montre un temps de demi-vie 14 fois plus petit** et d'approximativement 15 min. L'ISP est présente avec un temps de demi-vie intermédiaire de 2 h. Grâce à cet ordre, il apparaît clair que la **BTZ est la molécule la plus résistante face à la photolyse UVC** et l'ATZ la plus fragile.

Lors de l'ajout d'un photocatalyseur, REF ou CA, l'ordre de disparition **ATZ<BTZ<ISP** semble toujours respecté même si pour la formulation CA, l'écart entre la BTZ et l'ISP n'est pas statistiquement significatif.

Il est facilement observable que **l'implication d'un photocatalyseur** accroît statistiquement ($P < 0,05$) et de façon majeure la cinétique de photodégradation des pesticides et notamment pour la **BTZ** et **l'ISP**. En effet, ces deux molécules sont les plus impactées par la présence du photocatalyseur. Leur **temps de demi-vie** est respectivement divisé par un facteur **5 et 4,8**.

Cinétiquement, ces **deux pesticides** se prêtent au modèle de **LH** comme cela a été globalement observé dans la littérature (Haque & Muneer (2003); Pourata *et al.* (2009)). L'utilisation d'un tel modèle **suggère la présence d'un mécanisme réactionnel localisé à l'interface (adsorption) ou dans un environnement proche**. Bien que l'adsorption de ces deux pesticides a été démontrée comme étant faible sur la formulation REF (point 8.7.2), de multiples auteurs comme Cunningham & Al-Sayyed (1990); Cunningham & Sedlák (1994); Parra *et al.* (2004) suggère que la photoactivation du photocatalyseur modifie ses propriétés adsorbantes (cf. chapitre 4). Haque & Muneer (2003) et Pourata *et al.* (2009) parle d'ailleurs d'adsorption dans leurs travaux pour l'ISP et la BTZ respectivement.

Pour l'**ATZ**, le **gain « photocatalytique » est nettement moins accentué** similairement aux observations de Bushnaq (2006) qui s'est intéressé à la photo(cata)lyse UVC de cette molécule. La **cinétique du pseudo-premier ordre se conserve**. Cette différence flagrante de comportement de la part de l'ATZ peut s'expliquer en considérant que la **photolyse UVC constitue la voie majoritaire de dégradation**.

L'incorporation de charbon actif (formulations CA) **n'a pas démontré de réel effet positif** sur la photocatalyse des pesticides. Une explication possible à cela est la vitesse d'adsorption relativement faible des pesticides. Il a en effet été montré au point 8.7.2 qu'un temps d'équilibre de plusieurs jours était nécessaire pour observer une adsorption conséquente. Les échelles de temps sont donc incompatibles pour observer un effet bénéfique du charbon actif lors d'un test de photocatalyse (plusieurs jours *versus* quelques heures).

Cela se voit également sur les constantes K_L et k_{obs} de la BTZ et de l'ISP qui n'ont pas significativement changé entre les formulations REF et CA (cf. tableau 47).

En comparaison aux valeurs publiées dans la littérature (cf. tableau 19 page 60), de mêmes ordres de grandeur sont retrouvés. En effet pour l'ATZ, la constante cinétique de photocatalyse est du pseudo-premier ordre est de 10^{-2} min^{-1} comme c'est le cas pour Klementova *et al.* (2015) et McMurray *et al.* (2006) (constante cinétique apparente du pseudo-premier ordre). Dans le cas de la BTZ et l'ISP,

l'ordre de grandeur des constantes cinétiques du pseudo-premier ordre se situe entre 10^{-1} et 10^{-3} min^{-1} , gamme dans laquelle les produits « $k_{\text{obs}} \cdot K_L$ » des essais présentés se retrouvent.

Tableau 47 : Paramètres cinétiques de photo(cata)lyse UVC de chaque pesticide dans le système boîte de Pétri

Formulation	<i>k en min⁻¹, k_{obs} en µg.L⁻¹.min⁻¹ et K_L en L.µg⁻¹</i>		
	Atrazine	Bentazone	Isoproturon
Photolyse	k = 0,0464 ± 0,0038	k = 0,0033 ± 0,0005	k = 0,00581 ± 0,00015
REF	k = 0,068 ± 0,010	k _{obs} = 15,4 ± 4 K _L = 0,0025 ± 0,0009	k _{obs} = 20,7 ± 3,5 K _L = 0,0033 ± 0,0011
CA	k = 0,07 ± 0,006	k _{obs} = 15,4 ± 2,5 K _L = 0,0044 ± 0,0019	k _{obs} = 32 ± 8 K _L = 0,0019 ± 0,0009

9.7 Comparaison des performances de photocatalyse UVC avec les formulations CA+ et TIPT

Outre les formulations REF et CA, deux autres formulations CA+ et TIPT ont été proposées au point 7.4.1.

Pour rappel, la formulation CA+ se distingue de la formulation CA de par sa composition plus importante en charbon actif pour accentuer l'adsorption des pesticides et tenter d'augmenter les vitesses d'adsorption qui ont été présentées dans les expériences précédentes (point 8.7).

De par sa composition et son mode de préparation/ d'application, la formulation TIPT est différente et mérite que quelques essais lui soient dédiés pour en vérifier les performances.

Les performances photocatalytiques de ces deux formulations, TIPT et CA+, ont été étudiées respectivement avec la BTZ et l'ISP.

Ce choix de combinaisons pesticide/formulation suit un raisonnement précis. Il est apparu à travers les résultats d'adsorption que l'ISP est la molécule la plus adsorbée par la formulation CA. En conséquence, elle a été sélectionnée pour en tester la dégradation photocatalytique avec la formulation CA+.

Dans le cas de la formulation TIPT, elle a été étudiée en combinaison avec la BTZ qui s'est avérée être la plus impactée par la présence d'un photocatalyseur (point 10.4.1).

Le tableau 48 résume les conditions expérimentales dans lesquelles les essais se sont déroulés.

Tableau 48 : Paramètres opératoires spécifiques aux essais de photo(cata)lyse UVC de chaque pesticide

Paramètres opératoires	Valeurs	
Formulations	CA+	TIPT
Dépôts photocatalytiques	0,335 mg.cm ⁻² par spraying	2 couches par dip-coating
Conc. ini. (ppb)	ISP : 470-560	BTZ : 570-590
Nombre d'essais	4 essais sur une plaque	3 essais sur une plaque
Prétraitement	P1	P3

9.7.1 Résultats et discussions

Les temps de demi-vie déterminés pour la photocatalyse UVC des combinaisons BTZ/TIPT et ISP/CA+ sont exposés aux figures 71(a) et 71(b) :

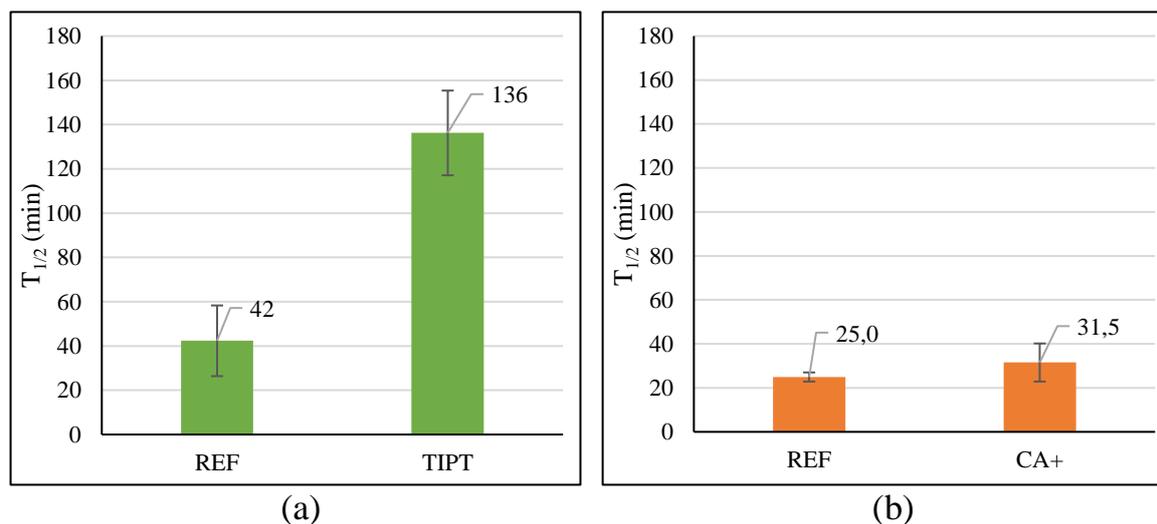


Figure 71 : (a) Photocatalyse UVC de la BTZ avec les formulations REF et TIPT ; (b) Photocatalyse UVC de l'ISP avec les formulations REF et CA+

Lors des essais de photocatalyse de la BTZ avec la formulation **TIPT**, le **modèle cinétique de LH** a été choisi pour déterminer $T_{1/2}$. Au regard de la figure 71(a), une **nette augmentation du $T_{1/2}$ est constatée (3 à 4 fois supérieures)** sans toutefois dépasser le $T_{1/2}$ de la photolyse qui est de 212 min. Cela démontre que la formulation TIPT présente un pouvoir photocatalytique dû à la génération de TiO_2 *in situ* par procédé sol-gel.

A la différence de la formulation REF, la **formulation TIPT** ne contient pas de TiO_2 particulaire provenant de l'Aéroxide P25[®] et l'épaisseur des dépôts appliqués par dip-coating est inférieure au μm (contre 1,5 μm en moyenne pour les dépôts CERTECH). La matière photocatalytique étant plus faible, cela explique l'observation d'une vitesse de photocatalyse plus lente.

Dans le cas de la **formulation CA+**, statistiquement, l'**augmentation de $T_{1/2}$** est significative ($P > 0,05$). Une explication possible à ce résultat est que non seulement la vitesse d'adsorption n'a pas été suffisamment améliorée mais la présence de charbon actif supplémentaire engendrerait un effet d'écran néfaste pour les particules de TiO_2 .

Les paramètres cinétiques identifiés sont présentés au tableau 49.

Tableau 49 : Paramètres cinétiques de photo(cata)lyse UVC de la BTZ et l'ISP dans le système boîte de Pétri avec respectivement les formulations CA+ et TIPT

<i>k en min⁻¹, k_{obs} en μg.L⁻¹.min⁻¹ et K_L en L.μg⁻¹</i>		
Formulation	Bentazone	Isoproturon
REF	k _{obs} = 15,4 ± 4 K _L = 0,0025 ± 0,0009	k _{obs} = 20,7 ± 3,5 K _L = 0,0033 ± 0,0011
CA+	/	k _{obs} = 13 ± 6 K _L = 0,0036 ± 0,0014
TIPT	k _{obs} = 3,2 ± 0,44 K _L = 0,0048 ± 0,0012	/

Etant donné ces performances inférieures, les formulations CA+ et TIPT n'ont pas été plus étudiées par la suite.

9.8 Photocatalyse UVC des pesticides en mélange, avec la formulation photocatalytique REF

L'impact du photocatalyseur s'est avéré important pour la BTZ et l'ISP qui affichent des cinétiques du type LH, signe d'une réaction localisée à l'interface photocatalyseur/bulk de la solution. Dans le cas d'une **photocatalyse** des pesticides en mélange, ceux-ci se partagent à la fois le rayonnement incident mais aussi les radicaux hydroxyles à la surface du photocatalyseur pour se dégrader, il peut donc y avoir compétition comme cela a pu être remarqué par Gora *et al.* (2006) et Thomas *et al.* (2014) qui ont étudié la **photocatalyse** de l'ISP en mélange avec d'autres molécules ou Zahraa *et al.* (2003) pour l'ATZ avec l'acide salicylique.

Pour ces essais, un mélange équimolaire de pesticides a été « photocatalysé » avec un support photocatalytique REF en suivant les conditions opératoires spécifiées au tableau 50.

Tableau 50 : Paramètres opératoires spécifiques aux essais de photo(cata)lyse des pesticides en mélange

Paramètres opératoires	Valeurs
Conc. ini. en mélange (ppb)	Mélange équimolaire de 1,8 μ M ATZ : 380 BTZ : 470 ISP : 380
Dépôts photocatalytiques (mg.cm^{-2})	REF : 0,298
Nombre d'essais	3 répétitions (moyenne des résultats)
Prétraitement	P1

9.8.1 Résultats et discussions

Les temps de demi-vie pour la photocatalyse UVC des pesticides en mélange sont comparés à la figure 72 à ceux obtenus pour les pesticides séparés.

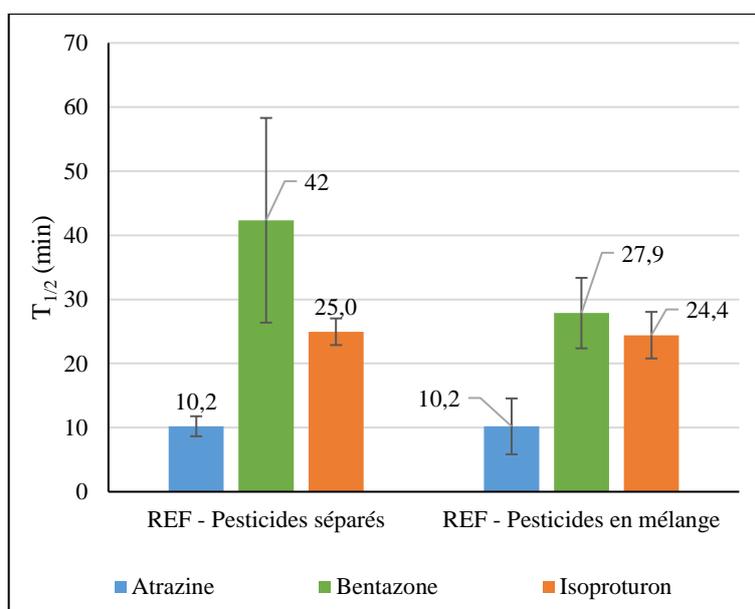


Figure 72 : Comparaison de la photocatalyse UVC des pesticides seuls et en mélange avec la formulation REF

A la vue des temps de demi-vie de chaque pesticide et de leur intervalle de confiance, aucune différence n'est significative.

Même si le doute apparaît quant au cas de la BTZ, il est important de rappeler que le temps de demi-vie lié à la photocatalyse UVC de la BTZ seule est entaché d'une importante variabilité. De plus, les essais sur la formulation CA qui affiche une activité photocatalytique identique à la formulation REF, a démontré un $T_{1/2}$ de 34 min (point 9.6).

Sur le plan de la modélisation cinétique, aucun changement n'est également apparu dans les modèles affichés par les pesticides.

Pour l'ATZ, la cinétique du premier ordre reste inchangée en présence des autres pesticides, ce qui est en accord avec l'idée d'une dégradation majoritaire par photolyse.

Quant à la BTZ et l'ISP, aucun phénomène de compétition n'est mis en évidence à ce niveau de concentration.

En parallèle à ce constat, des essais complémentaires de photocatalyse UVC à concentration initiale plus élevée ($C_0 \approx 1500$ ppb) sur chaque pesticide ont été menés pour apporter quelques éléments de réponses et mettre en évidence une éventuelle saturation de la vitesse initiale de photodégradation des pesticide appuyant l'hypothèse d'un mécanisme à la surface du photocatalyseur.

Pour chaque pesticide, la vitesse de photodégradation initiale en fonction de la concentration initiale est illustrée à la figure 73.

Le graphique montre que **l'ATZ présente une vitesse de photodégradation croissante linéairement** conformément à une cinétique du pseudo-premier ordre.

La vitesse de photodégradation de l'ISP croît également avec la concentration mais semble dévier de la linéarité, suggérant la présence d'un possible palier (limitation de la vitesse).

Malgré le modèle de LH suivi par la dégradation photocatalytique de la bentazone, la vitesse de photodégradation de la BTZ ne démontre pas de limitation à la concentration investiguée.

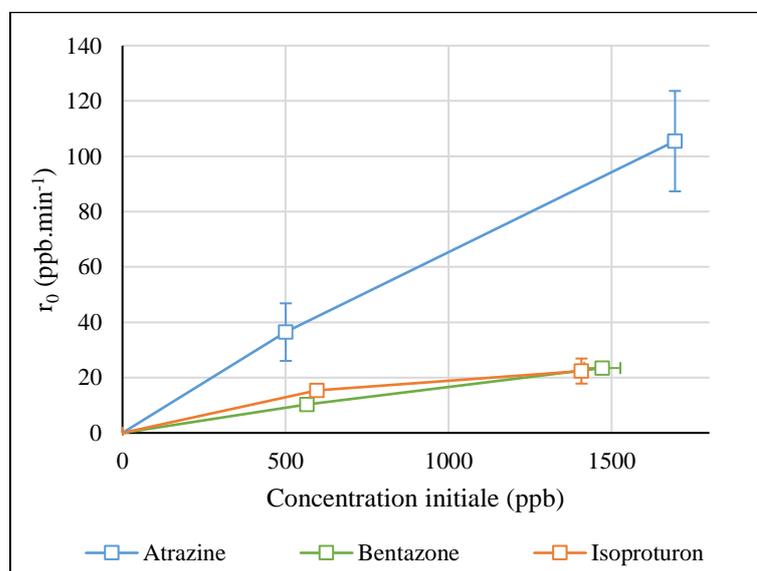


Figure 73 : Evolution de la vitesse initiale de photodégradation en fonction de la concentration initiale pour chaque pesticide

Dans la gamme de **concentration étudiée**, la présence simultanée des 3 pesticides ne laisse pas transparaître de phénomènes de **compétitions** entre les pesticides. En parallèle, pour chaque pesticide, **l'augmentation de la concentration initiale en pesticide fait croître la vitesse initiale de**

photodégradation sans réellement laisser transparaître un palier, élément appuyant l'hypothèse d'une étape d'adsorption. Toutefois, il est important que des essais complémentaires à plus forte concentration soient réalisés en mélange et séparément pour étudier plus avant ces effets de compétition et de saturation.

Tableau 51 : Paramètres cinétiques de photo(cata)lyse UVC des pesticides seuls et en mélange dans le système boîte de Pétri

k en min^{-1} , k_{obs} en $\mu\text{g.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ et K_L en $\text{L}.\mu\text{g}^{-1}$

Système	Atrazine	Bentazone	Isoproturon
Pesticides séparés	$k = 0,068 \pm 0,010$	$k_{\text{obs}} = 15,4 \pm 4$ $K_L = 0,0025 \pm 0,0009$	$k_{\text{obs}} = 20,7 \pm 3,5$ $K_L = 0,0033 \pm 0,0011$
Pesticides en mélange	$k = 0,057 \pm 0,022$	$k_{\text{obs}} = 13,4 \pm 3,8$ $K_L = 0,006 \pm 0,006$	$k_{\text{obs}} = 14 \pm 7$ $K_L = 0,005 \pm 0,006$

9.9 Photocatalyse UVC avec différentes masses de photocatalyseur supporté REF

Dans le point relatif à la préparation des supports, une masse optimale de $0,25 \text{ mg.cm}^{-2}$ a été spécifiée par CERTECH, provenant de leur expertise en photocatalyse en phase gazeuse. Pour optimiser cette donnée, quelques essais de photocatalyse de l'ISP ont été menés sur des supports photocatalytiques REF couvrant une gamme de masse par unité de surface allant de $0,10$ à $0,60 \text{ mg.cm}^{-2}$ (voir tableau 52).

Tableau 52 : Paramètres opératoires spécifiques à l'étude de l'effet de la masse de photocatalyseur REF

Paramètres opératoires	Valeurs
Concentration	230-260 ppb
Dépôts photocatalytiques REF (mg.cm^{-2})	0,136 0,266 0,317 0,623
Nombre d'essais	3 répétitions par plaque
Prétraitement	P3

9.9.1 Résultats et discussions

A la figure 74, aucune distinction de performances ne peut être faite statistiquement entre les supports contenant $13,6 \text{ mg}$, $26,6 \text{ mg}$ et $31,7 \text{ mg}$ de

formulation REF. Cependant, lorsqu'une masse de 62,3 mg est atteinte, le temps de demi-vie est beaucoup plus élevé, ce qui montre une baisse des performances.

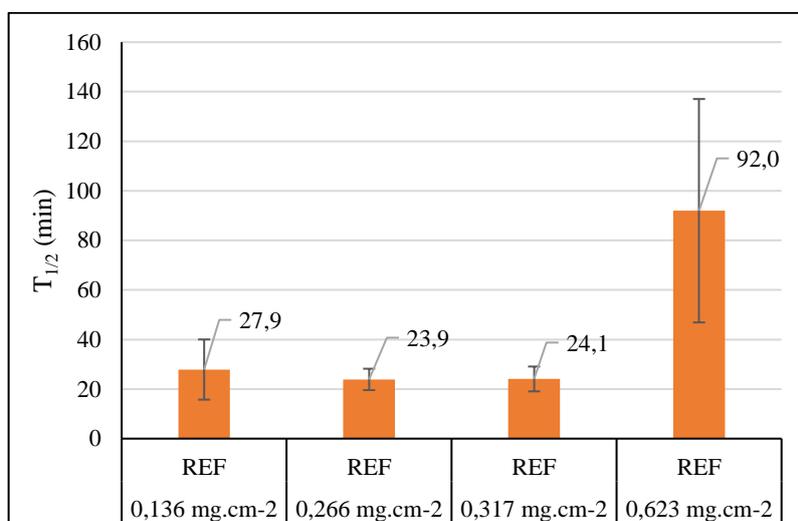


Figure 74 : Effet de la masse en formulation photocatalytique REF

L'observation d'une cinétique moins bonne au-delà d'une certaine masse peut s'expliquer par le transfert et la recombinaison plus aisée de paires e^-/h^+ au sein d'un support plus épais. Cette recombinaison diminue la production de radicaux hydroxyles et donc la vitesse de photodégradation de la molécule d'intérêt (cf. point 5.2).

Puisque **les temps de demi-vie ne semblent pas être altérés** par la masse photocatalytique **dans la gamme 0,136 à 0,317 mg.cm⁻²**, ce critère sera conservé pour les futurs supports photocatalytiques de l'installation laboratoire.

9.10 Photocatalyse UVA avec la formulation REF

Dans l'introduction à ce chapitre, diverses questions ont été posées et notamment sur l'impact de l'utilisation d'un rayonnement UVC pour activer les substrats photocatalytiques et induire la photolyse. Il est vrai que le TiO₂ est capable d'être photoactivé par un rayonnement UVA. L'objectif est de vérifier que, pour une même puissance de lampe et donc un coût énergétique fixé, les performances d'abattement des pesticides, par photolyse et photocatalyse confondues, de l'installation finale seront meilleures en exploitant un rayonnement UVC.

Afin d'étudier cet aspect, des essais de photocatalyse UVA ont été menés sur l'ATZ. Dans le dispositif expérimental, les lampes UVC ont été remplacées par 3 lampes UVA L BL 8W/78 G5 de la marque OSRAM® émettant un rayonnement de 315 nm à 400 nm (cf. tableau 53).

Tableau 53 : Paramètres opératoires spécifiques aux essais de photocatalyse UVA de l'ATZ avec la formulation REF

Paramètres opératoires	Valeurs
Conc. ini. en ATZ (ppb)	615
Dépôts photocatalytiques REF (mg.cm ⁻²)	0,230-292
Nombre d'essais	3 essais sur 3 plaques
Lampes UVA	3 x 8 W UVA L BL 8W/78 G5,OSRAM®
Durée des essais (h)	6
Prétraitement	P1

9.10.1 Résultats et discussions

La comparaison de l'influence du rayonnement UVA/UVC sur le temps de demi-vie de l'atrazine est présentée à la figure 75.

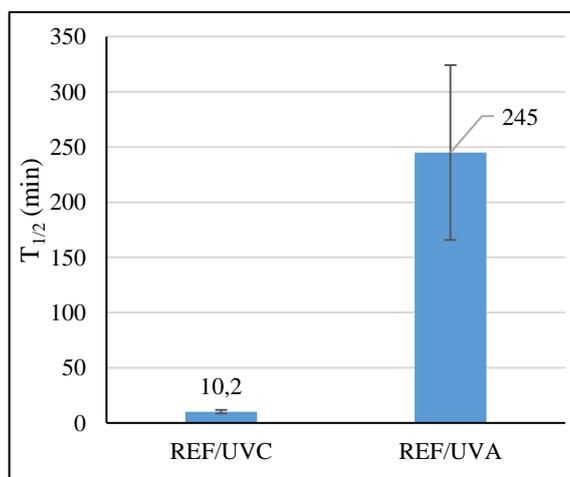


Figure 75 : Temps de demi-vie de la photocatalyse UVA de l'ATZ

Les temps de demi-vie ont été déterminés sur base d'une cinétique du **pseudo-premier ordre**. Dans le cas de la photocatalyse UVC, la moitié de l'ATZ disparaissait en moyenne après approximativement 10,2 min. Avec l'utilisation de **lampes UVA**, le temps de demi-vie de l'ATZ atteint 245 min.

Sur base des cinétiques repris au tableau 54, la photocatalyse UVA serait, en moyenne, **24 fois plus lente que la photocatalyse UVC**. Cette photocatalyse plus lente en UVA a d'ailleurs été observée par Bushnaq (2006) spécifiquement sur l'ATZ.

Comme cela a déjà été présenté dans la partie bibliographique au point 6.2, quelques auteurs ont également observé des performances de photodégradation accentuée sous rayonnement UVC (Chaker (2016); Joseph *et al.* (2016)). Cette performance plus élevée est essentiellement attribuée à la capacité du rayonnement UVC à induire la photolyse.

A cela, Bayarri *et al.* (2007) affirme que le rayonnement UVC pénètre moins profondément dans la masse de photocatalyseur, ce qui diminuerait la probabilité de recombinaison des paires e^-/h^+ . Il faut cependant garder à l'esprit que la photolyse est ici le mécanisme majoritaire de dégradation de l'ATZ. Afin de comparer uniquement la photocatalyse UVA et la photocatalyse UVC, et ainsi appuyer les constats de la littérature, des essais complémentaires devraient être menés sur l'ISP ou la BTZ, molécules plus résistantes à la photolyse UVC.

Notons que Termtanun (2013) s'est intéressé à la photolyse et à la photocatalyse UVA/UVC de l'ISP. Grâce à ces essais expérimentaux réalisés pour une même puissance de lampe UVA/UVC, il a obtenu l'efficacité suivante :

$$\text{TiO}_2/\text{UVC} > \text{UVC} \approx \text{TiO}_2/\text{UVA} > \text{UVA}$$

Sur base de ces premiers résultats et de la littérature, l'utilisation d'un rayonnement UVC apparaît comme un bon choix mais certaines vérifications menées sur l'ISP et la BTZ consolideraient le constat expérimental.

Tableau 54 : Paramètre cinétique de la photocatalyse UVA de l'ATZ

<i>k en min⁻¹</i>		
Rayonnement	Formulation	Atrazine
UVA	REF	k = 0,0029 ± 0,0033
UVC		k = 0,068 ± 0,010

9.11 Conclusion

Dans cette première partie expérimentale dans un dispositif expérimental simple relative à l'étude de l'efficacité des formulations REF, CA, CA+ et TIPT pour la photocatalyse des molécules, différents éléments clés ont pu être mis en évidence.

Lors de la présentation des essais de répétabilité, une importante diminution systématique de $T_{1/2}$ dans les essais de photocatalyse ont été mises en évidence remettant en cause l'activation complète initiale du photocatalyseur. **Différents protocoles de prétraitement ont été dès lors étudiés et un prétraitement de 10 h sous rayonnement UVC dans l'eau ultrapure a été retenu.**

Pour chaque pesticide, séparément et en mélange, la formulation cinétique de photocatalyse UVC des molécules a clairement été identifiée à savoir **une cinétique du pseudo-premier ordre pour l'ATZ et une cinétique type LH pour l'ISP et la BTZ.**

Que cela soit en **photolyse ou en photocatalyse**, l'**atrazine** est le **micropolluant qui se dégrade le plus rapidement**, suivie par l'ISP et la BTZ.

Par rapport à la photolyse UVC des pesticides, **l'ajout d'un support photocatalytique améliore grandement la vitesse de disparition de la BTZ et de l'ISP, jusqu'à un facteur 5 pour ces deux pesticides.** L'ATZ s'est révélée **moins impactée (facteur 1,5)** car la photolyse apparaît comme le mécanisme majoritaire de dégradation de la molécule.

En mélange et aux concentrations étudiées (500 ppb de chaque pesticide), **aucun effet de compétition** n'a été mis en évidence.

En parallèle, **l'effet de la concentration initiale** sur la photocatalyse de chaque pesticide n'a pas révélé **une stagnation de la vitesse de photodégradation (saturation de la surface du photocatalyseur) de chaque pesticide, excepté pour l'ISP.**

Des essais complémentaires de photocatalyse, séparément et en mélange, doivent être mis en œuvre pour **vérifier l'existence de phénomènes de compétition (mélange) et de saturation (concentration initiale importante)** qui confirmerait l'observation du modèle de LH et **un mécanisme de dégradation à l'interface du photocatalyseur.**

Les **formulations photocatalytiques incluant du charbon actif CA et CA+** (quantité augmentée de CA), **ne se sont pas révélées plus efficaces par rapport à la formulation REF.** Quant à la formulation **photocatalytique TIPT, cette dernière affiche des performances significativement plus faibles.** De ce fait, la formulation REF est celle qui a été choisie pour être exploitée à hauteur de 0,25 mg.cm⁻² dans le dispositif final de photocatalyse.

En accord avec la littérature, la comparaison de la **photocatalyse UVA/UVC de l'ATZ a démontré que l'utilisation d'un rayonnement UVC est nettement plus efficace** pour dégrader ce pesticide mais cela reste à confirmer expérimentalement pour la BTZ et l'ISP. Toutefois, sur base des résultats de Termtanun (2013), ce constat devrait être vérifié aussi pour l'ISP.

Ayant répondu aux questions énoncées dans la partie introductive, tous les éléments sont maintenant réunis pour concevoir et étudier la photocatalyse des pesticides dans le photoréacteur de laboratoire au design plus représentatif d'une unité de photodégradation.

Chapitre 10 Etude de la photocatalyse des pesticides dans le photoréacteur de laboratoire

10.1 Introduction

Sur base des essais photocatalytiques qui ont été présentés et des principales idées retenues du chapitre 6, les éléments ont été posés pour réaliser le montage de l'installation photocatalytique de laboratoire de dégradation des pesticides cibles.

Sur ce dispositif qui se base sur l'unité de stérilisation UV2100 (voir point 6.2) et présenté dans le point qui suit, de nouveaux outils ont été déployés pour mener une étude approfondie de la photocatalyse des pesticides et des performances du photoréacteur.

En effet, outre la simple disparition des pesticides, les analyses ont été étendues à leur minéralisation, valeur renseignant sur la conversion en CO₂ de la matière organique et donc, de la détoxification effective du milieu.

Des premiers éléments fournis par le service de Biologie humaine et Toxicologie de l'UMONS sur base d'échantillons photodégradés, rapportent que l'isoproturon serait le pesticide le plus contraignant sur le plan toxicologique. En effet, les sous-produits de photocatalyse présenteraient un effet perturbateur endocrinien relativement prononcé. A l'inverse, en mélange, l'effet perturbateur endocrinien n'a pas été mis en évidence pour le mélange de pesticides et les sous-produits de photocatalyse.

Dans cette phase expérimentale, les essais ont principalement été axés sur l'étude de la photocatalyse des pesticides dans des conditions dites standards, séparés ou en mélange. Différents paramètres opératoires ont été variés pour mieux comprendre l'effet sur l'efficacité du traitement et mettre en avant ceux qui améliorent les performances du procédé face à un mélange des 3 micropolluants cibles et, plus particulièrement, dans le cas de l'isoproturon.

10.2 Description du photoréacteur de laboratoire et de la procédure expérimentale

10.2.1 Photoréacteur de laboratoire

Le dispositif de laboratoire assemblé est illustré aux figures 76 et 77. Il se compose d'un photoréacteur en verre de capacité d'un litre. Une lampe UVC de 25 W provenant du système CINTROPUR[®] fourni par Airwaterc a été montée en partie centrale de ce dispositif. Une gaine en quartz immergée jusqu'à une distance de 2,5 cm par rapport au fond du photoréacteur protège la lampe UVC de l'eau.



Figure 76 : Système expérimental pilote pour la réalisation des essais de photolyse/photocatalyse des pesticides

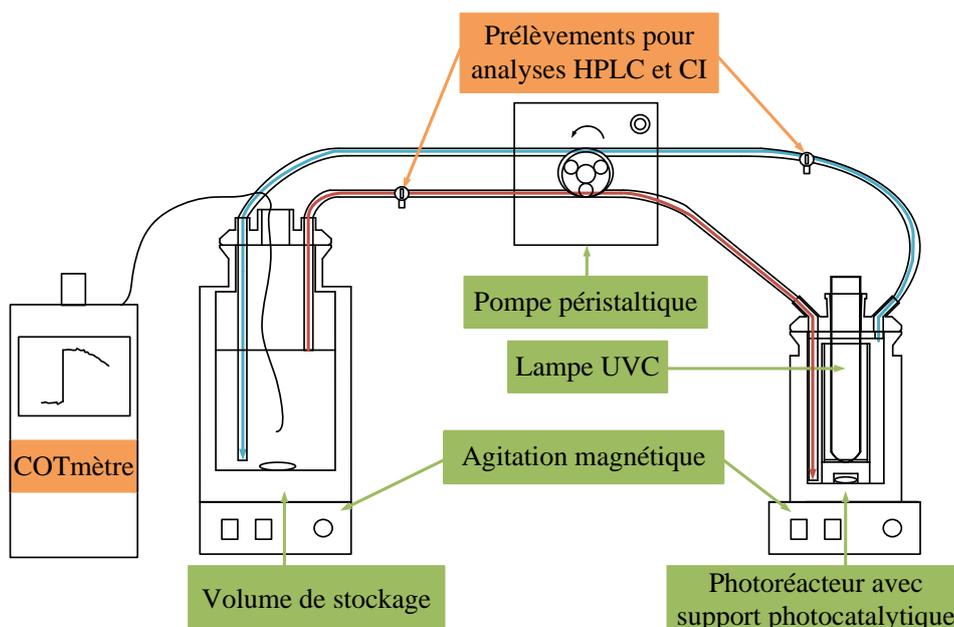


Figure 77 : Schéma de l'installation de photocatalyse

Cet élément central est entouré par deux demi-cylindres recouverts sur leur face intérieure par la formulation REF et tenus entre eux par du ruban en téflon (voir schéma complet à l'annexe H). Deux tailles différentes ont été mises en œuvre (voir figure 78) :

- 6 cm de Ø (externe) x 15 cm de hauteur offrant une surface interne de 255 cm² ;
- 9 cm de Ø (externe) x 17,5 cm de hauteur offrant une surface interne de 396 cm².



Figure 78 : Supports photocatalytiques REF exploités dans le photoréacteur

La première géométrie découle des caractéristiques géométriques de l'unité de stérilisation qui affiche une distance de 1 cm entre la gaine en quartz et le réflecteur (voir figure 42 page 81). Dans ce cas de figure, un support en PTFE reposant sur le fond du réacteur est utilisé pour centrer correctement les supports en demi-cylindres par rapport à la lampe UVC.

Le second support cylindrique, quant à lui, peut être directement posé contre les parois du photoréacteur.

Dans le cas des supports de petite taille (6 cm de Ø), la puissance lumineuse efficace (entre 230 et 390 nm) a pu être estimée par l'intermédiaire d'un spectroradiomètre (Solatell Sola-Scope 2000) au travers d'une cellule optique en quartz contenant de l'eau ultrapure et dont le chemin optique était de 1 cm, image de la distance lampe-support. La figure 79 témoigne de la différence existant entre le spectre émis par lampe et celui traversant la cellule en quartz contenant l'eau ultrapure. Après intégration des pics, la puissance lumineuse surfacique efficace est de respectivement 8,4 et 3,5 mW.cm⁻² avant/après la cellule en quartz, ce qui témoigne de l'absorption partielle du rayonnement par la cuvette et l'eau ultrapure²⁰.

²⁰ A cela, il est important de noter que la nature du spectre perçu par les supports dépend de la matrice d'eau utilisée. Avec de l'eau minérale (matrice chargée en sels minéraux) et/ou l'ajout de pesticides, le spectre lumineux peut être radicalement modifié par la présence de ces éléments et influencer l'activation du photocatalyseur. C'est un point qui n'est pas plus discuté ici mais qui mériterait d'être plus amplement investigué.

Bien qu'il s'agisse d'une estimation pessimiste du rayonnement reçu par le support photocatalytique, l'ordre de grandeur est malgré tout supérieur aux $0,293 \text{ mW.cm}^{-2}$ déterminés dans le système photocatalytique préliminaire (voir point 9.2.1).

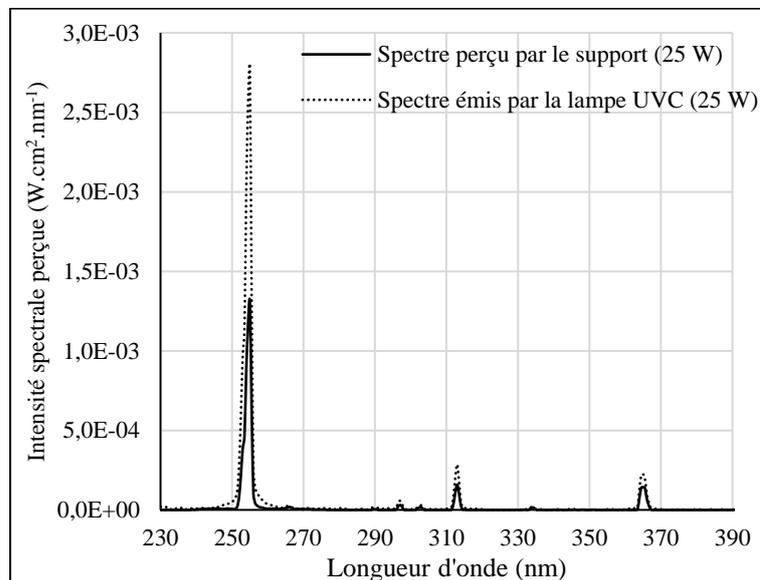


Figure 79 : Spectre lumineux efficace de la lampe PHILIPS PLS 25W-2G perçu par les demi-cylindres de 6 cm de Ø

Le dispositif se compose aussi d'un volume de stockage, relié par des tuyauteries au photoréacteur, en verre thermostaté pouvant contenir jusqu'à 4 L de solution. Ce choix de la présence d'un volume de stockage vient de la volonté d'augmenter le volume de solution traitée afin d'améliorer l'observation de la disparition des pesticides en adéquation avec les performances des outils analytiques tels que le suivi HPLC-PDA, la chromatographie ionique (IC) et l'analyse en ligne COT.

Etant donné l'irradiation émise par la lampe UVC, la solution traitée peut s'échauffer de façon non négligeable (incrément de température de l'ordre de 10 °C). Afin de contrer cela et s'aligner sur les températures des eaux naturelles, un cryostat maintient à 10 °C le dispositif avec de l'eau réfrigérée circulant dans la double enveloppe du volume de stockage et du photoréacteur.

La recirculation est réalisée entre ces deux volumes par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique « Masterflex LS » (High performance, modèle 752025) pouvant atteindre un débit $0,86 \text{ L.min}^{-1}$. Pour des débits supérieurs, une pompe péristaltique « MasterFlex IP » plus puissante (Precision and high performance, modèle 77602-10) a été utilisée. Avec cette dernière, en accord avec la résistance des divers éléments à la pression, il est possible de travailler jusqu'à un débit de $5,3 \text{ L.min}^{-1}$.

Le choix du tubing de la pompe péristaltique a nécessité une sélection minutieuse pour éviter des adsorptions parasites ou les relargages éventuels. Après quelques tests non présentés ici, le choix s'est porté sur du tubing Pharmed®.

A l'entrée des deux compartiments, des vannes ont été installées pour le prélèvement des échantillons.

Chacun des « compartiments », photoréacteur et volume de stockage, est agité magnétiquement (barreau magnétique) afin d'homogénéiser au mieux la concentration dans les différentes zones du dispositif expérimental à des vitesses respectives de 400 et 750 rpm.

Grâce à ce design, le réacteur présente l'avantage d'être flexible sur bien des points :

- le volume conséquent en liquide permet de prélever un volume d'échantillon important, approximativement 170 mL sur la totalité du test, sans perturber la vitesse de photodégradation des pesticides ;
- les couvercles sont prévus pour permettre le passage de sondes et le suivi de paramètres supplémentaires tels que la teneur en oxygène dissous, etc. ;
- la lampe est facilement interchangeable (puissance, longueur d'onde différente, etc.) ;
- différents types de support peuvent être incorporés dans le photoréacteur.

Les conditions opératoires générales utilisées dans ce dispositif sont résumées au tableau 55.

Des informations complémentaires seront fournies dans le cas des essais destinés à l'étude paramétrique.

Tableau 55 : Paramètres opératoires généraux exploités dans le photoréacteur de laboratoire

Paramètres opératoires	Valeurs
Conc. ini. (ppb)	500
Température (°C)	10
Puissance de la lampe (W)	25
Volume (L)	Réacteur : 1 Stockage : 2
Vitesse d'agitation (rpm)	Réacteur : 750 (barreau – 3 cm) Stockage : 400 (barreau – 4 cm)
Durée de l'essai (h)	2
Teneur en O ₂ (ppm)	9,5 (concentration à l'équilibre: 11 ppm (10 °C))
Débit de recirculation (L.min ⁻¹)	0,86
Support photocatalytique	2 demi-cylindres avec une masse de dépôt cible de 0,25 mg.cm ⁻²
Prétraitement	P3
Nombre d'essais	3
Outil analytique	HPLC-PDA/IC/COTmètre

10.2.2 Procédure expérimentale et traitement des supports

Avant chaque essai, le dispositif est rincé plusieurs fois avec de l'eau ultrapure pour éliminer des traces résiduelles provenant de l'environnement ou des essais précédents.

Le système est par la suite rempli avec 3 L d'eau ultrapure. La lampe, l'agitation, la recirculation et la thermostatisation sont enclenchées pour lancer la stabilisation du système. Durant 2 h, le support photocatalytique est irradié et, en parallèle, la teneur en carbone organique est suivie par prélèvement continu du COTmètre à un débit de 0,5 mL.min⁻¹ dans la zone de stockage.

Au terme de la stabilisation, une quantité précise de solution mère en pesticide(s) est ajoutée en tenant compte du volume prélevé par le COTmètre, environ 60 mL, et retrouver un volume initial de 3 L avec une concentration cible en pesticide(s).

Durant cette étape, la lampe est soigneusement retirée et stockée dans une boîte pour éviter l'initiation de la photocatalyse. En effet, pour connaître correctement

l'incrément en matière organique, une seconde phase de stabilisation du paramètre COT est attendue durant approximativement 15 min.

Une fois la lampe remplacée dans le photoréacteur, la photocatalyse démarre et les échantillons sont prélevés à la fois dans le photoréacteur et dans le volume de stockage pour le suivi par HPLC (21 échantillons). Pour les analyses IC, seule la zone de stockage a été suivie (13 échantillons). La majorité des prélèvements sont réalisés durant les 15 premières minutes expérimentales pour obtenir le plus d'informations possibles dans les premiers instants de la photocatalyse.

Enfin, après essai, la solution photodégradée est évacuée pour être remplacée par de l'eau ultrapure afin de posttraiter le support durant 2 h supplémentaires et assurer une élimination d'éventuels résidus organiques.

10.3 Détermination des performances du photoréacteur

Parallèlement à ce qui a été présenté au point 9.3, le temps de demi-vie a été utilisé comme paramètre de comparaison des performances d'abattement du photoréacteur. Ce dernier est déterminé sur base de l'évolution temporelle de la concentration en pesticide(s) dans le volume de stockage du dispositif (cf. suivi HPLC de la figure 80(a)). Les $T_{1/2}$ ont été calculés conformément à l'identification menée au point 9.4

Contrairement à l'appareillage expérimental précédent, le photoréacteur affiche une géométrie plus complexe et des zones qui ne participent pas à la réaction. De ce fait, le/les paramètres cinétiques identifiés sont « apparents » et non plus « intrinsèques ».

Sur l'aspect minéralisation, phénomène lent, cette dernière est telle que les temps de demi-vie ne sont pas toujours atteints. La détermination de $T_{1/2}$ est donc une extrapolation (cf. profil COT de la figure 80(a)). Afin de se fixer un critère de comparaison, il a été décidé de considérer un taux de minéralisation à la fin des deux heures d'essai de photocatalyse.

Il en va de même pour les anions produits (suivi IC) résultant de la minéralisation des pesticides. Un exemple de suivi temporel de la photocatalyse est complètement illustré au figures 80(a) et 80(b).

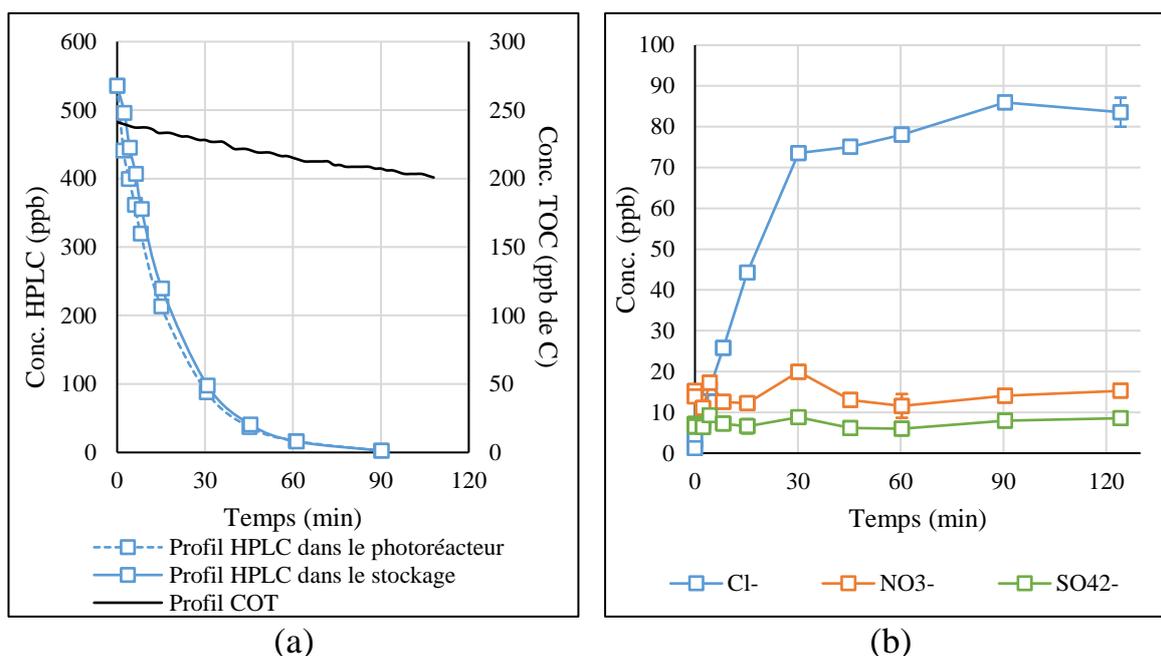


Figure 80 : Exemple des résultats d'analyse d'un essai de photocatalyse UVC de l'atrazine : (a) Profils HPLC et COTmètre ; (b) Suivi des anions dans la zone de stockage

10.4 Photolyse et photocatalyse des pesticides

10.4.1 Photolyse et photocatalyse de chaque pesticide (séparé)

Il a été montré, dans le dispositif préliminaire, une amélioration importante des performances de photodégradation des pesticides lorsqu'un photocatalyseur est ajouté. Le photoréacteur ayant une configuration différente, il convient de vérifier si l'effet photocatalytique apporte une photodégradation plus poussée des pesticides par rapport à la photolyse.

Des essais de photolyse ont ainsi été menés dans le photoréacteur de laboratoire avec des demi-cylindres vierges pour délimiter une même zone réactionnelle.

Des informations additionnelles sur les conditions expérimentales sont données au tableau 56.

Tableau 56 : Paramètres opératoires spécifiques aux essais de photo(cata)lyse UVC de chaque pesticide dans le photoréacteur

Paramètres opératoires	Valeurs
Conc. ini. (ppb)	ATZ : 490 - 560 ou BTZ : 520 - 530 ou ISP : 460 - 480
Dépôts photocatalytiques REF (mg.cm ⁻²)	0,30 et 0,37 (demi-cylindres 1 et 2) 0,29 et 0,39 (demi-cylindres 1 et 2)
Durée des essais (h)	Photolyse : 4 Photocatalyse : 2

Résultats et discussions

Les résultats des essais de photolyse (avec support nu) et de photocatalyse sont comparés aux figures 81(a) et 81(b).

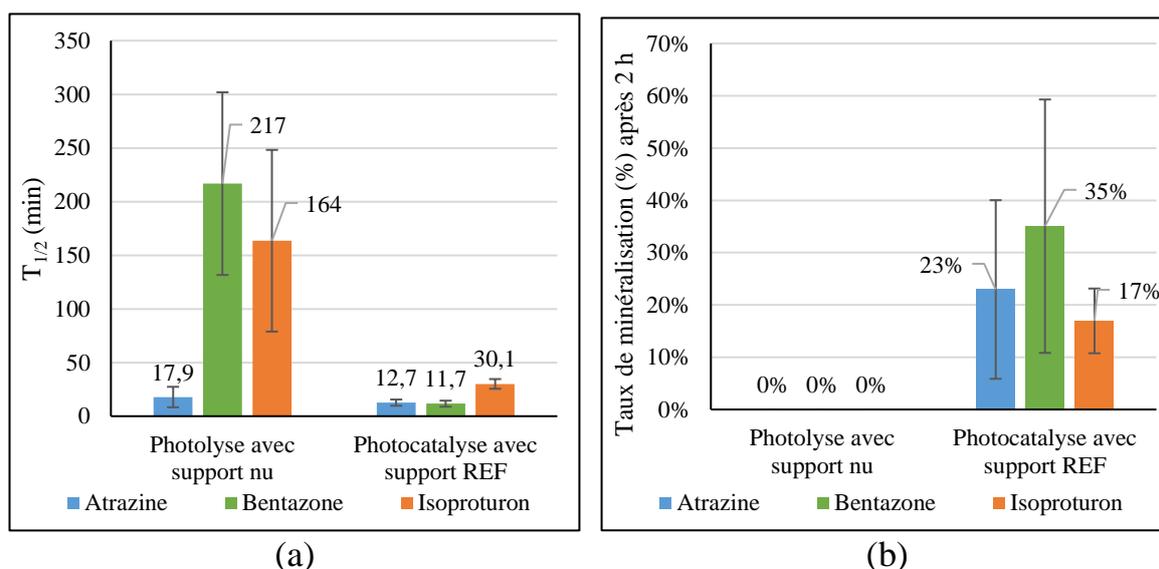


Figure 81 : Comparaison entre la photolyse et la photocatalyse de chaque pesticide dans le photoréacteur : (a) Temps de demi-vie des pesticides ; (b) Taux de minéralisation après 2 h d'essai

Photodégradation des pesticides

Au regard de la figure 81(a) qui présente la disparition des pesticides, cette dernière montre que l'ajout d'un dépôt photocatalytique a, à nouveau, un réel effet bénéfique dans la dégradation des pesticides. Le gain est comparable à celui observé dans le système boîte de Pétri. $T_{1/2}$ se voit en effet réduit par des facteurs de 1,4, 18 et 5,5 respectivement pour l'ATZ, la BTZ et l'ISP.

Il est important de rappeler que, même si les temps de demi-vie sont semblables à ceux déterminés au chapitre 9, le procédé se distingue par une surface photocatalytique 2,5 fois plus importante pour un volume d'eau qui lui est 15

fois plus élevé, tout cela pour une même puissance de lampe (mais distance différente) et des concentrations initiales semblables.

De plus, la **distance entre la lampe et le support photocatalytique est de 1 cm contre 2,6 cm dans le dispositif préliminaire de photocatalyse**. Ceci montre que la **vitesse de photodégradation de chaque pesticide dans le photoréacteur de l'installation laboratoire est beaucoup plus importante**.

Outre cela, la BTZ se remarque par une photodégradation équivalente mais pas significativement meilleure par rapport à l'ATZ qui, pour rappel, apparaît comment étant plus sensible à la photolyse.

L'**ordre de disparition** des pesticides devient donc :

$$\text{BTZ} \approx \text{ATZ} < \text{ISP}$$

Minéralisation des pesticides

Sur l'aspect minéralisation illustré par la figure 81(b), **aucune minéralisation** n'a été mise en évidence dans le cas de la **photolyse**. En effet, aucune évolution de la teneur en carbone organique n'a été observée (cf. figure 82).

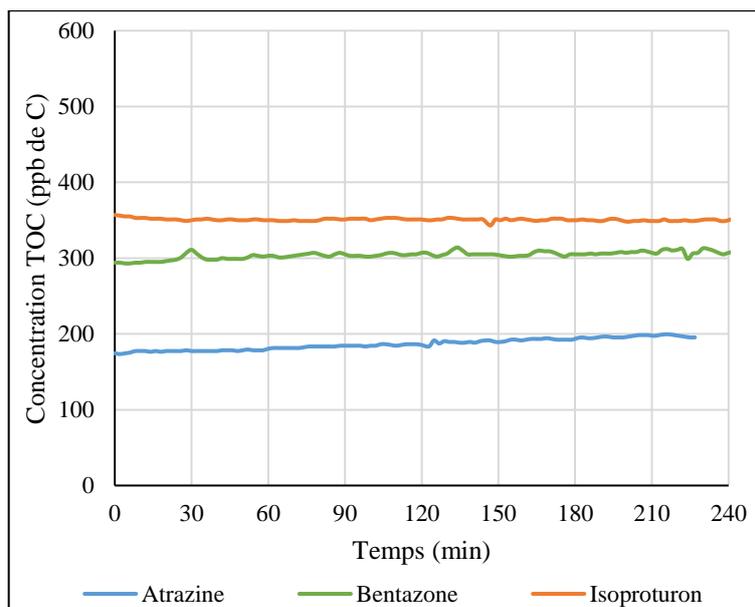


Figure 82 : Suivi de la minéralisation de chaque pesticide au cours d'un essai de photolyse avec support

Lors du suivi par chromatographie ionique de la photolyse, des ions chlorures et des sulfates ont été retrouvés. Le taux de **minéralisation de ces ions**, compte tenu de la concentration initiale en pesticide, était de 86 % et 41 % respectivement pour les Cl^- de l'ATZ et les SO_4^{2-} de la BTZ au terme de 4 h d'essai. Ces taux respectent l'ordre des $T_{1/2}$ constatés pour ces deux molécules. La présence de ces ions alors qu'aucune minéralisation du carbone organique n'est observée, renseigne sur la fragilité de la liaison au sein de la molécule mère. Ces **déchloration de l'ATZ**

et **désulfonation de la BTZ** se retrouvent d'ailleurs dans les schémas de dégradation repris au point 4.6.2.

Le cas de l'**ISP est plus complexe**, la molécule disparaît mais aucune piste n'est donnée quant à sa minéralisation. Bien que ne contenant que de l'azote comme hétéroatome, celui-ci n'est pas détecté dans sa forme oxydée nitrite/nitrate. Des analyses non-quantitatives (colorimétriques, modèle DR2800 de la marque HACH) tendent à indiquer la production de NH_4^+ .

En **photocatalyse**, la **minéralisation des pesticides est clairement démontrée**. La variabilité entre les essais est importante et les écarts entre pesticides sont statistiquement non significatifs. Néanmoins, notons que la tendance de minéralisation, suit la vitesse de disparition des pesticides ($\text{BTZ} \approx \text{ATZ} \rightarrow \text{ISP}$).

Parmi les trois pesticides, le taux de minéralisation maximum obtenu est de 35 % pour la BTZ après 2 h, preuve que **les pesticides et leurs sous-produits sont résistants**.

En ce qui concerne les **anions produits par photocatalyse**, comparativement à la photolyse, les chlorures de l'ATZ affichent un taux de recouvrement moyen de $91 \% \pm 19,5 \%$. Pour la BTZ, la quantité de sulfate déterminée aboutit à un taux de $33 \% \pm 4 \%$. Il n'y a donc pas de réelle différence sur cet aspect entre la photolyse et la photocatalyse.

Enfin, **aucun nitrate** n'est détecté quel que soit le pesticide et le mode de photodégradation (photolyse ou photocatalyse). Pourtant, Parra *et al.* (2004) ainsi que Pourata *et al.* (2009) les observent respectivement pour la photocatalyse de l'ATZ et la BTZ.

Etant donné les **taux de minéralisation atteints (< 50 %)** et l'absence de preuves suggérant la libération de l'azote, il est possible que **l'azote soit toujours sous forme organique** ou ammoniacale.

10.4.2 Photocatalyse d'un mélange de pesticides

Dans le système « boîte de Pétri », aucun phénomène de compétition n'a été mis en évidence lors de la photocatalyse appliquée à un mélange de pesticides. Dans une optique de confirmation, ce point a également été investigué dans le photoréacteur en suivant les conditions opératoires du tableau 57.

Tableau 57 : Paramètres opératoires spécifiques aux essais de photocatalyse UVC d'un mélange de pesticides dans le photoréacteur

Paramètres opératoires	Valeurs
Conc. ini. (ppb)	ATZ : 470-540 + BTZ : 470-605 + ISP: 475-570
Dépôts photocatalytiques REF (mg.cm ⁻²)	0,30 et 0,37 (demi-cylindres 1 et 2) 0,29 et 0,39 mg (demi-cylindres 1 et 2)

Résultats et discussions

Les résultats des essais de photocatalyse des pesticides étudiés séparément et en mélange sont exposés à la figure 83.

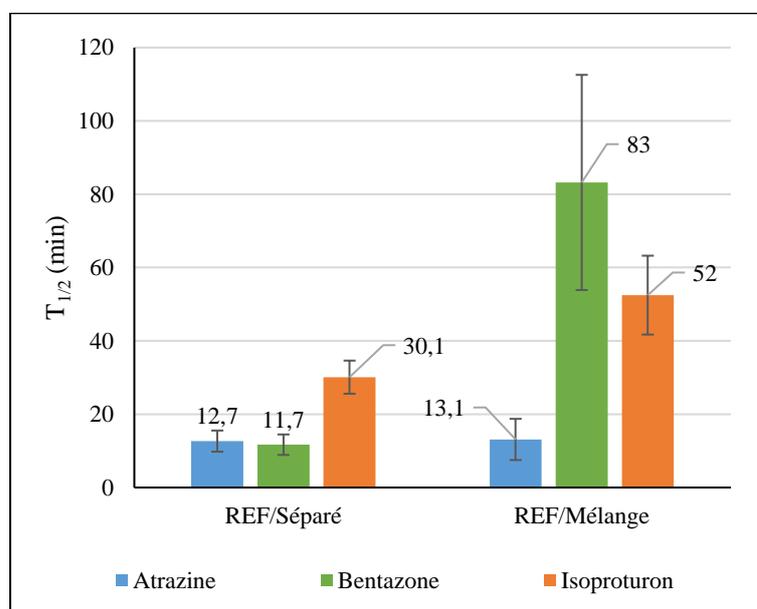


Figure 83 : Comparaison de la photocatalyse UVC des pesticides seuls et en mélange dans le photoréacteur

Photodégradation des pesticides

Dans le cas du photoréacteur, à l'exception du cas de l'ATZ, les observations sont fortement différentes des constats faits dans le dispositif préliminaire de photocatalyse. En effet, comme l'illustre la figure 83, en mélange, **la BTZ et l'ISP affichent des temps de demi-vie multipliés par 7 et 1,7 respectivement, ce qui modifie l'ordre de disparition des pesticides par rapport aux constats dans le dispositif préliminaire:**

$$\text{ATZ} < \text{ISP} < \text{BTZ}$$

Aucune raison apparente ne permet de justifier ce changement de comportement pour la BTZ et l'ISP. Toutefois, comme cela a été rappelé dans les

résultats précédents, la **géométrie du système photocatalytique de laboratoire est radicalement différente** du dispositif préliminaire ainsi que l'exposition lumineuse du support photocatalytique qui est ici beaucoup plus importante. En conservant l'idée émise au point 4.5 **d'une photoactivation de l'adsorption**, il est possible que ce phénomène soit lié à **une irradiation plus importante du support photocatalytique**.

En supposant un **mécanisme de dégradation** passant par une **adsorption de l'ISP et la BTZ**, il est alors possible que ces molécules concourent pour un même site actif de photocatalyseur, lui-même influencé par la présence de l'ATZ absorbant le rayonnement UVC.

En système monopesticide, il a d'ailleurs été remarqué qu'à **concentration initiale en ISP plus importante (1,5 ppm)**, la **vitesse initiale de photodégradation de l'ISP est restée inchangée** (voir figure 84) en accord avec l'idée **d'une saturation du support photocatalytique**, et toujours supérieure à la vitesse initiale de photodégradation observée en mélange (voir carré mauve sur la figure 84)

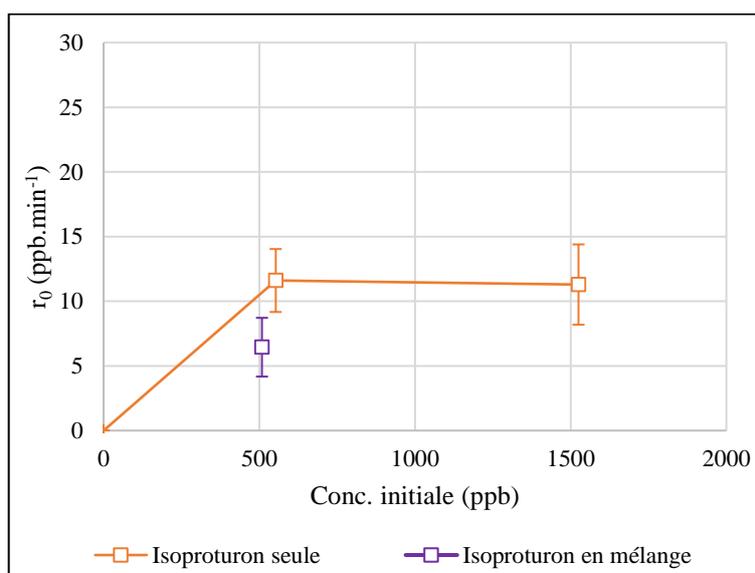


Figure 84 : Evolution de la vitesse initiale de photodégradation de l'isoproturon en fonction de la concentration initiale

L'atrazine, molécule pour laquelle **la photolyse semble être le mode majoritaire de dégradation**, n'est d'ailleurs **pas significativement impactée par la présence des autres pesticides**.

Minéralisation des pesticides

De façon générale, la **minéralisation des pesticides est fortement réduite** de par une quantité de pesticides à traiter plus importante. Dans ce cas, le taux de minéralisation du carbone organique ne dépasse pas les $12,4 \% \pm 2,9 \%$.

Quant au suivi IC, les observations sur la disparition des pesticides sont transposables aux anions produits (figure 85).

En mélange, l'ATZ n'est pas impactée par la présence des autres pesticides et cela se remarque sur le **taux de recouvrement des chlorures qui lui aussi reste égal** par rapport à la photocatalyse de l'ATZ seule.

La BTZ, quant à elle, subit **un effet de compétition** et cela se remarque sur le **taux de recouvrement des sulfates qui diminue significativement** de 33 % à 14 %.

Enfin, **aucune production des nitrates/nitrites ou d'ions ammonium n'a été mise en évidence**, résultat sans doute lié à une minéralisation insuffisante des sous-produits.

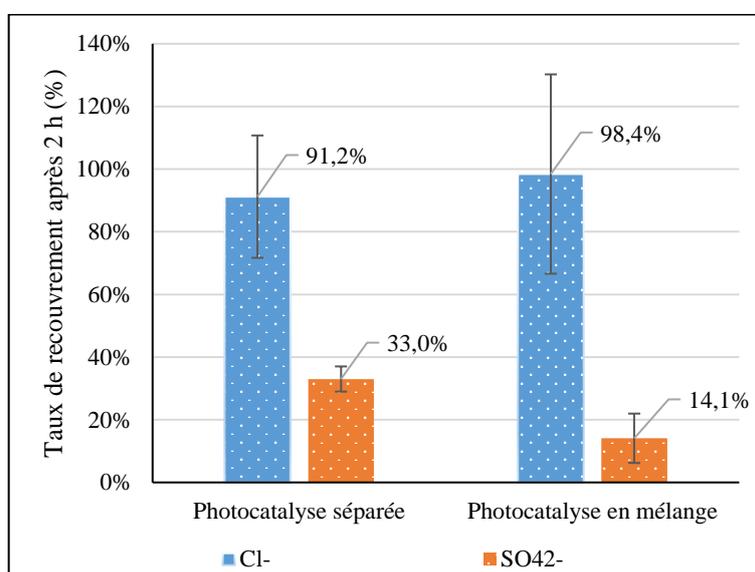


Figure 85 : Comparaison entre la photocatalyse de chaque pesticide et en mélange des taux recouvrement des anions Cl⁻ et SO₄²⁻

10.4.3 Conclusion

Il faut donc retenir que la **photocatalyse joue bel et bien son rôle** dans la photodégradation des pesticides et plus spécifiquement pour la BTZ et l'ISP.

Malheureusement, la **vitesse de minéralisation résultante est significativement plus lente que la vitesse de photodégradation des pesticides**, que cela soit en mélange ou pour chaque pesticide séparément.

En mélange, l'augmentation des temps de demi-vie témoigne d'un **effet de compétition** qui n'était pas observé dans le dispositif expérimental préliminaire. Il en va de même pour **l'effet de concentration** (la vitesse de photodégradation n'augmente plus par saturation de la surface photocatalytique) observé sur l'ISP seule pour une concentration initiale plus importante de 1,5 ppm. **Ces éléments pour l'ISP et la BTZ** témoignent vraisemblablement, cette fois-ci, d'un

mécanisme réactionnel à la surface du photocatalyseur, et engage l'idée d'une éventuelle adsorption des polluants.

Des essais complémentaires à **différentes concentrations initiales, séparément et en mélange**, permettraient de compléter les résultats et confirmer la différence de comportement entre les deux systèmes photocatalytiques.

10.5 Etude de l'impact de paramètres opératoires sur les performances de photodégradation

Dans les différentes étapes qui constituent la compréhension des phénomènes agissant dans un photoréacteur, il est primordial de s'intéresser aux paramètres opératoires qui influencent les performances du procédé de photocatalytique et ainsi choisir les conditions optimales pour traiter les micropolluants cibles.

Cette partie s'intéresse ainsi plus particulièrement à :

- l'influence de la puissance lumineuse par l'utilisation d'une lampe UVC de 40 W pour améliorer la photodégradation des pesticides. La puissance de lampe est un paramètre opératoire qu'il est possible de modifier pour améliorer la photodégradation des pesticides et, *in fine*, les performances du procédé photocatalytique.
- l'effet du débit de recirculation pour mieux cerner la sensibilité du procédé face à ce paramètre;
- l'effet d'une matrice d'eau de type « eau minérale » (conditions proches de la réalité). En temps normal, l'eau à traiter ne sera évidemment pas pure et contiendra des anions/cations en concentrations supérieures au ppm. L'effet de la matrice a été investigué en utilisant une eau de type minérale dopée en nitrates pour se rapprocher de la composition d'une eau de distribution dans notre région (cf. tableau 58);
- les effets de l'augmentation du diamètre des demi-cylindres de 6 cm à 9 cm avec la même masse totale en photocatalyseur. En affichant un diamètre de 9 cm (support contre les parois), la surface exploitable par la formulation photocatalytique est également augmentée, de 255 cm² à 396 cm², ainsi que le volume de la zone réactionnelle ;
- l'impact de la teneur en oxygène du milieu (saturé et sans oxygène) ;
- l'effet combiné de l'utilisation d'une lampe plus puissante et d'un support de diamètre plus important.

L'ensemble de ces paramètres a été particulièrement étudié sur l'isoproturon, molécule d'intérêt de par sa toxicité, et un mélange de pesticides.

Tableau 58 : Composition de l'eau minérale additionnée en nitrates (NaNO_3)

Cations	Concentration (ppm)	Anions	Concentration (ppm)
K^+	< 1	Cl^-	10
Ca^{2+}	84	NO_3^-	51
Mg^{2+}	26	SO_4^{2-}	11
Na^+	23	HCO_3^-	312

10.5.1 Effet des paramètres opératoires sur la photocatalyse de l'isoproturon

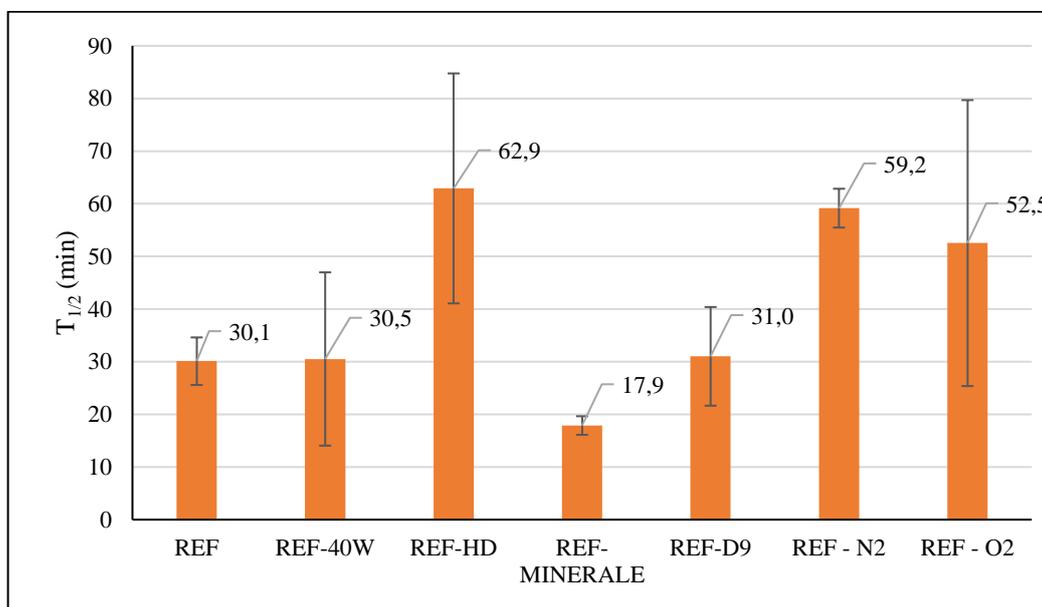
Un résumé des conditions opératoires pour chaque condition spécifique est repris au tableau 59.

Tableau 59 : Conditions opératoires de photocatalyse pour l'étude paramétrique sur l'ISP

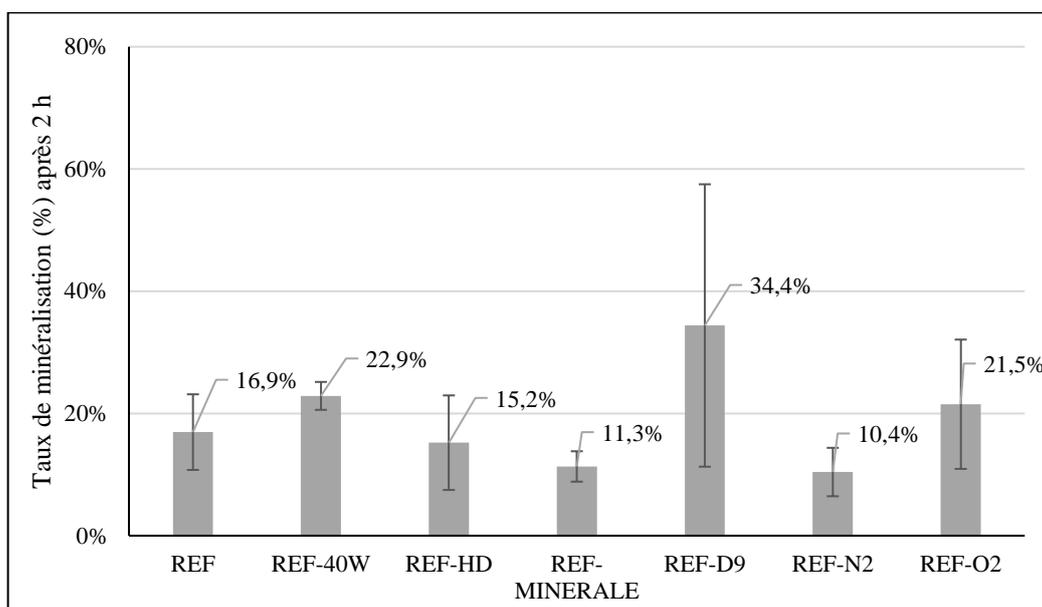
Paramètres opératoires	Valeurs
Conc. ini. en ISP (ppb)	420-560
Puissance de la lampe (W)	25 / 40
Teneur en O_2 (ppm)	< 1 (barbotage d'azote) 9,5 (concentration à l'équilibre: 11 ppm (10 °C)) > 20 (saturée à l' O_2 pure)
Débit de recirculation (L.min ⁻¹)	0,86 / 5,3
Support photocatalytique REF (mg.cm ⁻²)	2 demi-cylindres en verre de 6 cm (Ø) x 15 cm : 0,30 et 0,37 (demi-cylindres 1 et 2) 0,29 et 0,39 (demi-cylindres 1 et 2) 2 demi-cylindres en verre de 9 cm (Ø) x 17,5 cm : 0,15 et 0,20 (demi-cylindres 1 et 2)
Matrice d'eau	Eau ultrapure / Eau minéral
Annotations	REF : Formulation REF et conditions de référence REF-40W : Puissance lumineuse de 40 W REF-HD : Haut débit de recirculation (5,3 L.min ⁻¹) REF-MINERALE : Matrice eau minérale REF-D9 : Demi-cylindres de diamètre de 9 cm REF-N2 : Sans O_2 dissous REF-O2 : A saturation d' O_2 dissous (à l' O_2 pur)

a. Résultats et discussion

Les résultats des essais pour chaque condition sont regroupés aux figures 86(a) et 86(b).



(a)



(b)

Figure 86 : Effet des paramètres opératoires sur : (a) La photodégradation de l'ISP et (b) La minéralisation de l'ISP

Puissance lumineuse

Comme cela a été présenté au point 4.5, la cinétique de photocatalyse est directement liée à l'intensité lumineuse de par la production de paires e^-/h^+ (Turchi & Ollis (1990); Emeline *et al.* (2000)). Une augmentation de puissance permet la

production d'un nombre de paires plus important et, *in fine*, une vitesse de photodégradation. C'est d'ailleurs le constat expérimental de Verma *et al.* (2013); Verma *et al.* (2014) qui ont étudié la photocatalyse de l'ISP.

A la vue des deux figures 86(a) et 86(b), l'impact de l'augmentation de la puissance lumineuse n'est pas celui attendu. En effet, sur le plan de la **photodégradation accrue, aucun effet** significatif n'est observé étant donné la variabilité importante de $T_{1/2}$.

La **minéralisation, quant à elle, augmente de quelques pourcents**. L'augmentation de la puissance **favorise** donc plutôt **une minéralisation** des sous-produits **plutôt que la disparition de la molécule**.

Dans le sens inverse sous un certain seuil, une diminution de puissance illustrée aux figures 87(a) et 87(b), joue assez logiquement défavorablement sur la photodégradation et la minéralisation de l'ISP.

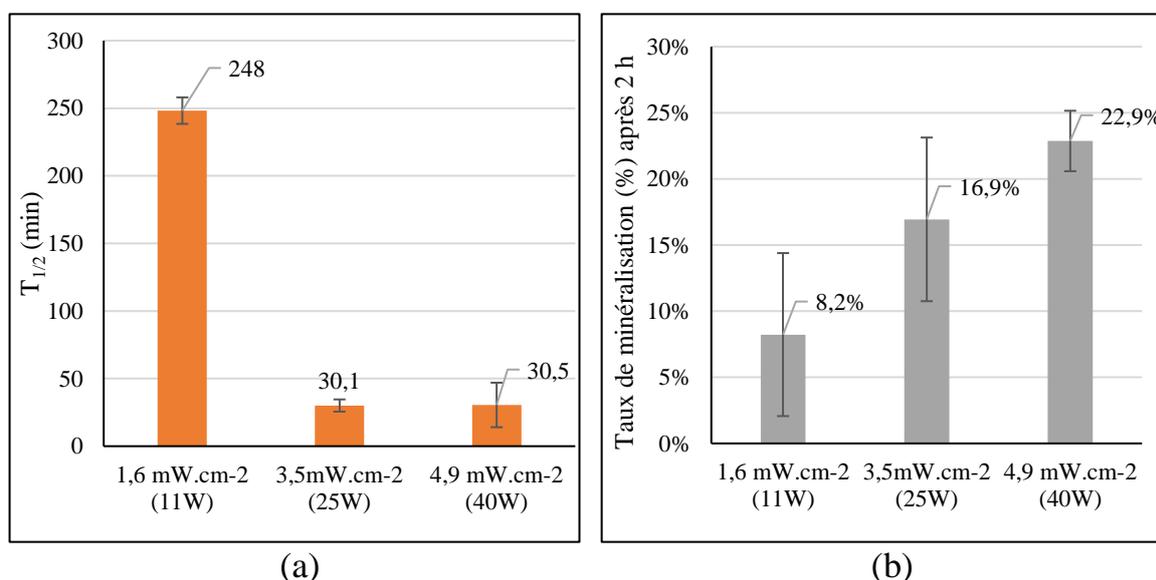


Figure 87 : Influence de l'intensité lumineuse sur : (a) la photodégradation et (b) la minéralisation de l'ISP

Sur l'aspect de la minéralisation, l'influence de l'intensité lumineuse suit les tendances prédites dans la littérature.

Dans la mesure où il est confirmé expérimentalement qu'aucune augmentation de l'intensité lumineuse n'améliore les performances de photodégradation de l'ISP et compte tenu des pistes indiquant une saturation de la surface photocatalytique, il est possible d'expliquer ces résultats par **une adsorption préférentielle des sous-produits qui sont minéralisés**.

Débit de recirculation

Dans des systèmes expérimentaux en batch recirculé, la littérature fait généralement état d'une diminution des performances de dégradation lorsque le débit recirculé augmente. Djouder *et al.* (2012) et Jadi *et al.* (2016) ont constaté

cela sur la photocatalyse supportée pour la dégradation de l'acide salicylique et du phénol respectivement.

A débit plus important, **cette diminution de performances s'explique par un temps de séjour dans le photoréacteur plus faible.**

Pour d'autres auteurs comme Kar *et al.* (2012) et Li *et al.* (2014), **un optimum de débit de recirculation a été mis en évidence.** En effet, une **diminution trop importante du débit de recirculation** aurait pour effet de **diminuer le transfert de masse du polluant à la surface du photocatalyseur** qui devient dès lors limitant.

Dans notre étude, conformément à la littérature, l'augmentation du débit de recirculation engendre **une très nette augmentation du temps de demi-vie** et **une diminution non significative de la vitesse de minéralisation** (voir figures 86(a) et 86(b)).

A l'inverse et en vue de **vérifier la présence d'un optimum**, des essais complémentaires ont été dédiés à un débit de recirculation de **0,45 L.min⁻¹** (figures 88(a) et 88 (b)).

Pour un **débit plus faible**, le **temps de demi-vie de l'ISP s'est également vu augmenté significativement.** Du côté de la minéralisation, la tendance est à la diminution mais cela reste non significatif.

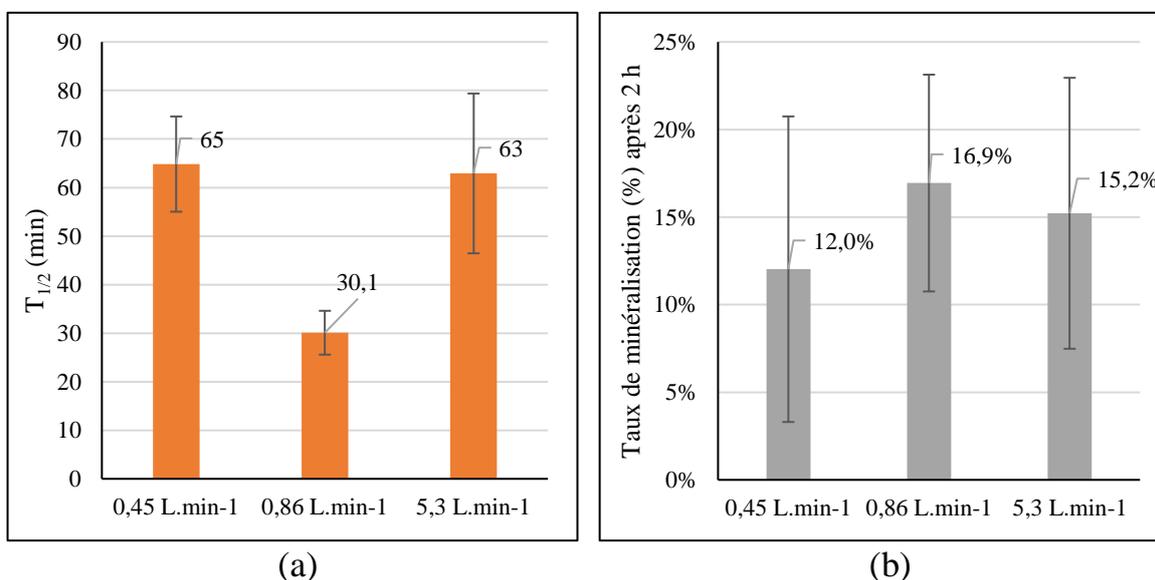


Figure 88 : Influence du débit de recirculation sur : (a) la photodégradation et (b) la minéralisation de l'ISP

Similairement à la littérature, les performances de photodégradation et de minéralisation de l'ISP se voient diminuées lorsque le débit est soit augmenté (5,3 L.min⁻¹), soit diminué (0,45 L.min⁻¹), ce qui semble faire apparaître un optimum proche du débit de recirculation de référence de 0,86 L.min⁻¹ pour notre configuration.

Eau minérale

L'eau minérale étudiée ici se compose d'anions et d'ions alcalins/alcalinoterreux dont l'effet sur la photocatalyse a été expliqué au point 5.6. Pour rappel, les anions tels que Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} et HCO_3^- sont responsables d'une dégradation des performances par adsorption préférentielle sur les sites actifs ou capture de radicaux hydroxyles.

A l'opposé, les ions métalliques Ca^{2+} , Mg^{2+} sont capables de capter des électrons et minimiser la recombinaison des paires e^-/h^+ (Selvam *et al.* (2007)).

Etant donné la concentration plus importante en anions (cf. tableau 58), une chute de performances de photodégradation semble être le résultat attendu mais, à notre grand étonnement, les résultats sont plus complexes.

Dans le cas de la photocatalyse de l'ISP seule et en présence de ces ions, **le temps de demi-vie est significativement réduit, signe d'un effet positif sur la vitesse de photodégradation.**

Cependant, **à l'inverse, le taux de minéralisation qui est directement lié aux sous-produits est significativement plus faible.**

Il y a donc **amélioration des performances de photodégradation de l'ISP au détriment de sa minéralisation.**

Ce constat démontre à nouveau la complexité résidant dans les mécanismes de dégradation de la molécule cible et des sous-produits formés.

Diamètre supérieur

L'augmentation du diamètre influe sur les caractéristiques géométriques du photoréacteur.

Pour une même masse de dépôt, la surface photocatalytique est passée de 255 à 396 cm^2 . La surface photocatalytique étant plus importante, ce point joue en faveur d'une amélioration des performances.

La distance lampe-photocatalyse est également plus importante, de 1 cm à 2,6 cm. L'intensité lumineuse perçue par le photocatalyseur est donc moindre, ce qui peut engendrer un effet défavorable.

Le volume réactionnel étant plus important, à même débit de recirculation, le temps de séjour est plus élevé ce qui contribue à une dégradation plus poussée du micropolluant.

Cette modification se remarque fortement sur la minéralisation de l'ISP qui **atteint un taux important de 34 %**, soit un **taux quasiment doublé par rapport aux conditions de référence**. Cette minéralisation se remarque également sur la production de NO_3^- clairement mise en évidence lors des analyses IC menées sur un essai prolongé jusqu'à 7 h.

Cependant, contrairement à ce constat, l'ISP ne se photodégrade pas plus rapidement.

Il y a donc à nouveau ce constat qui tend à appuyer **une élimination plus poussée des sous-produits que de l'ISP** et donc **une réaction préférentielle avec les sous-produits** qui sont peut-être **adsorbés préférentiellement**.

Teneur en oxygène

L'oxygène est un élément-clé dans la photocatalyse car il contribue à la capture des électrons produits lors de la photoactivation et à la production de radicaux hydroxyles (voir point 5.7). Gerischer & Heller (1991) et Subramanian & Kannan (2010) affirment que la capture des électrons par l'oxygène peut constituer l'étape cinétiquement limitante de la photocatalyse.

Expérimentalement, McMurray *et al.* (2006); Tseng *et al.* (2012) ont observé ces effets sur la photocatalyse de l'ATZ et le monochlorobenzène respectivement, pour différentes concentrations en O₂.

Dans le cas de l'ISP, la diminution de la teneur en oxygène par barbotage d'azote confirme **une diminution de la vitesse de dégradation de la molécule** (augmentation significative de $T_{1/2}$) et **une diminution du taux de minéralisation après 2 h** (figures 89(a) et 89 (b)), ce qui s'explique naturellement par une diminution de la capture des électrons et de la production d'entités radicalaires oxydantes.

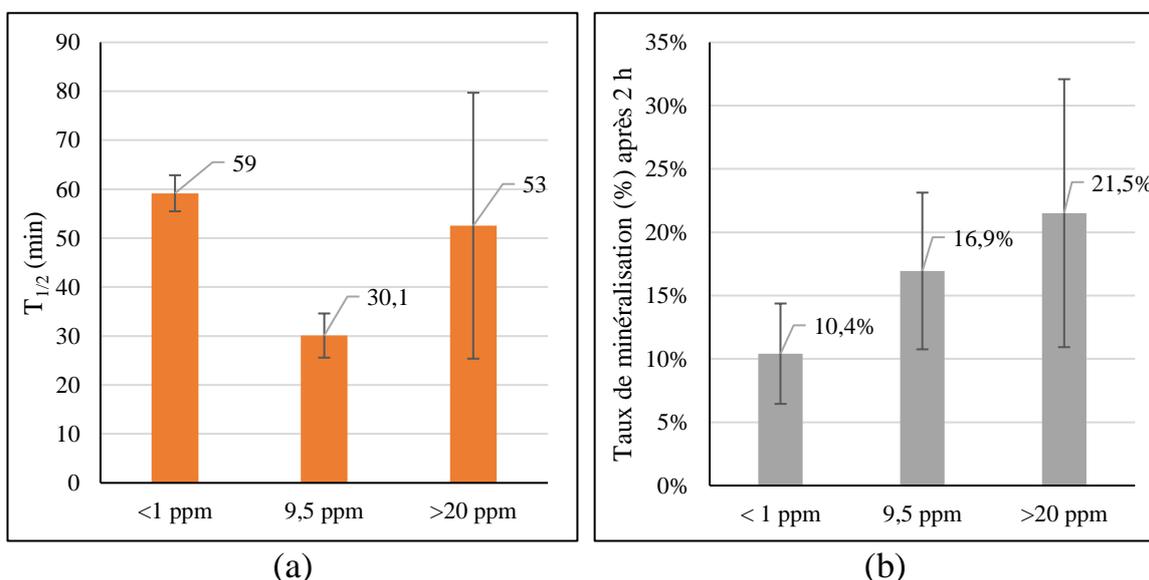


Figure 89 : Influence de la teneur en oxygène sur : (a) la photodégradation et (b) la minéralisation de l'ISP

A saturation (barbotage d'oxygène, > 20 ppm), l'ISP se détériore étonnamment moins facilement alors que la tendance pour la minéralisation va vers une amélioration, ce qui va dans le sens logique d'une oxydation plus poussée mais qui concerne les sous-produits vraisemblablement adsorbés.

b. Conclusion

Au travers de la variation des différents paramètres, il est à retenir que ceux-ci impactent différemment la photocatalyse de l'ISP sur les deux aspects que sont la photodégradation et la minéralisation (cf. tableau 60).

Tableau 60 : Résumé de l'effet de la variation des paramètres opératoires sur la photodégradation et la minéralisation de l'ISP

Paramètre étudié : effet de l' <u>augmentation</u>	Photodégradation	Minéralisation
Puissance de la lampe	≈	+
Débit de recirculation	-	≈
Ions présents dans l'eau	+	-
Diamètre	≈	++
Teneur en oxygène	-	+

De façon générale, il est intéressant de remarquer que **si un paramètre joue positivement sur la minéralisation de l'ISP, ce dernier sera négatif ou, au mieux, n'aura aucun effet sur la photodégradation de l'ISP**. Derrière ce constat découle un mécanisme complexe entre la surface photocatalytique, l'ISP et ses sous-produits.

Au travers des effets positifs observés sur la minéralisation, **ces derniers peuvent s'expliquer sous l'hypothèse d'une adsorption préférentielle des sous-produits** formés à l'interface qui subissent une **minéralisation plus poussée**.

Etant donné le caractère toxique de l'ISP et ses sous-produits, il est dès lors préférable de tirer du tableau 60 les conditions qui favorisent la minéralisation, image de la détoxification, à savoir :

- **l'augmentation de la puissance de la lampe ;**
- **l'exploitation d'un support affichant une taille plus importante ;**
- **la teneur en O₂ qui favorise la capture d'électrons et la production de radicaux.**

Il faut toutefois prendre en considération l'effet de la matrice, lié à la réalité, qui comme nous venons de le voir, peut s'avérer néfaste pour les performances de minéralisation du procédé photocatalytique.

10.5.2 Effet des paramètres opératoires sur la photocatalyse d'une solution de pesticides

En mélange, il a été montré qu'un effet de compétition existait entre les pesticides. La présence de pesticides supplémentaires et l'intervention de

mécanismes complexes qu'ils entraînent peuvent modifier quelque peu les résultats qui ont été présentés précédemment. Il est important de pouvoir comprendre ce qui se passe donc en mélange également.

En plus des paramètres qui ont été étudiés uniquement avec l'ISP (excepté la teneur en oxygène), la combinaison d'une lampe de 40 W avec les supports de taille supérieure a été mise en œuvre pour tenter d'améliorer encore les performances du photoréacteur.

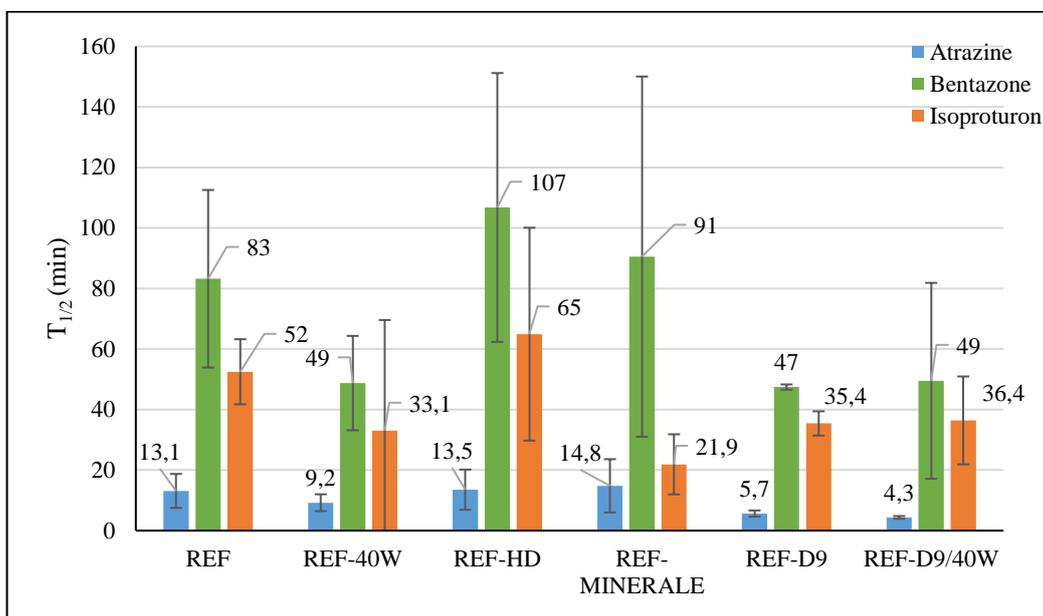
Un résumé des conditions opératoires pour chaque paramètre investigué est proposé au tableau 61.

Tableau 61 : Conditions opératoires de photocatalyse pour l'étude paramétrique sur une solution de pesticides

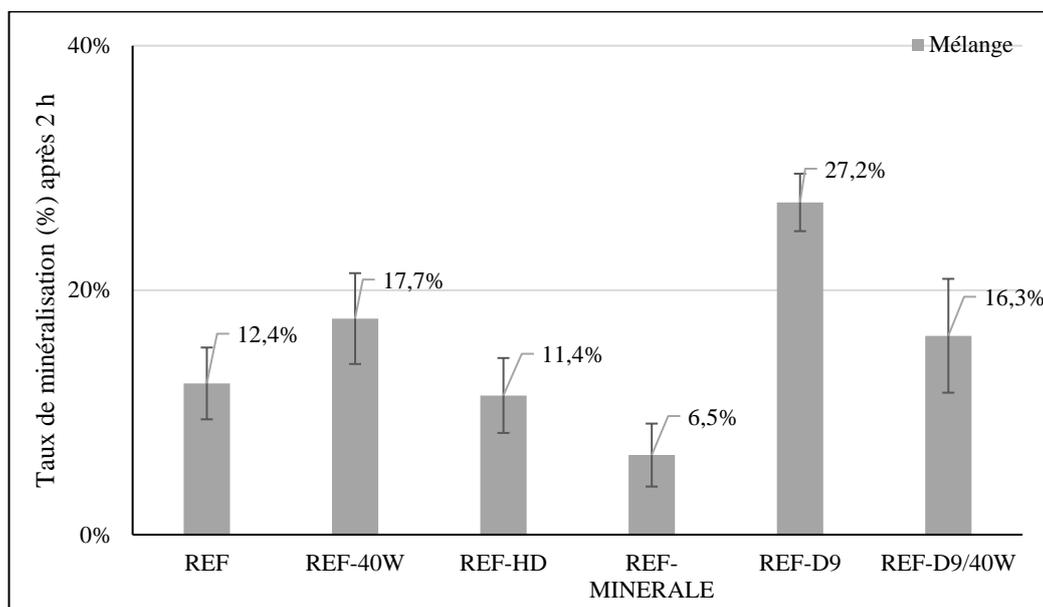
Paramètres opératoires	Valeurs
Conc. ini. en mélange (ppb)	ATZ : 450 – 615 BTZ : 500 – 630 ISP : 440-600
Puissance de la lampe (W)	25 / 40
Teneur en O ₂ (ppm)	9,5 (concentration à l'équilibre: 11 ppm (10 °C))
Débit de recirculation (L.min ⁻¹)	0,86 / 5,3
Support photocatalytique REF (mg.cm ⁻²)	2 demi-cylindres en verre de 6 cm (Ø) x 15 cm : 0,30 et 0,37 (demi-cylindres 1 et 2) 0,29 et 0,39 (demi-cylindres 1 et 2) 2 demi-cylindres en verre de 9 cm (Ø) x 17,5 cm : 0,15 et 0,20 (demi-cylindres 1 et 2)
Matrice d'eau	Eau ultrapure/Eau minérale
Annotations	REF : Formulation REF et conditions de référence REF-40W : Puissance lumineuse de 40 W REF-HD : Haut débit de recirculation (5,3 L.min ⁻¹) REF-MINERALE : Matrice eau minérale REF-D9 : Demi-cylindres de diamètre de 9 cm REF-D9/40W : Combinaison entre une lampe de 40 W et un diamètre supérieur

a. Résultats et discussion

Les temps de demi-vie obtenus en mélange ainsi que le taux de minéralisation après deux heures sont exposés aux figures 90(a) et 90(b).



(a)



(b)

Figure 90 : Effet de des paramètres opératoires sur : (a) La photodégradation d'un mélange de pesticides et (b) La minéralisation d'un mélange de pesticides

Puissance lumineuse

En mélange (cf. figure 90(a)), l'effet positif de **l'augmentation de la puissance lumineuse se remarque nettement pour tous les pesticides**. Effectivement, la **diminution de leur temps de demi-vie** est bien observée et confirmée

statistiquement, excepté pour l'atrazine. Cela se remarque également pour la **minéralisation dont le taux augmente** quelque peu mais de façon significative.

Il est intéressant de remarquer que le **temps de demi-vie** des pesticides **diminue d'un facteur 1,4 - 1,7** et que ce dernier correspond également au **gain en irradiance perçue** par le **support photocatalytique (3,5 mW.cm⁻² à 4,9 mW.cm⁻²)** (tableau 62).

Tableau 62 : Comparaison des gains pour la photodégradation des pesticides et leur minéralisation par rapport par rapport à la lampe.

Lampe	ATZ	BTZ	ISP
1,4	1,4	1,7	1,6

Débit de recirculation

Bien que non significatif, le constat est semblable à celui fait pour l'ISP étudiée seule, la diminution du temps de séjour dans la zone réactionnelle a pour effet **une augmentation de la moyenne du temps de demi-vie** mais **pas de changement significatif pour le taux de minéralisation** au terme de 2 h d'essai.

Eau minérale

La tendance, bien que statistiquement non significative, est que les **temps de demi-vie de l'ATZ et de la BTZ augmentent** légèrement alors que celui de l'ISP **chute significativement** (cf. figure 90 (a)) comme cela a été observé en système monopesticide. L'effet des ions dans l'eau minérale est donc bien présent mais engendre un effet différent sur la photodégradation de chaque pesticide.

Quelques pistes ont été investiguées sur les hydrogénocarbonates, éléments présents à plus forte concentration dans l'eau minérale, pour mieux cerner leur rôle. **Des essais de photocatalyse menés en boîte de Pétri en mélange** (non présentés ici) et en **présence de HCO₃⁻**, ont montré que seule **l'ATZ était impactée négativement parmi les 3 pesticides**. HCO₃⁻ est supposé capter les radicaux hydroxyles produits par la photocatalyse (Kesraoui-abdessalem (2010); Selvam *et al.* (2007)).

Ce mode d'inhibition est compatible avec la présomption selon laquelle l'ATZ ne subit pas une adsorption dans son mécanisme de photocatalyse.

Du côté du **taux de minéralisation, il se voit malheureusement divisé par un facteur 2**, ce qui pointe d'autant plus l'importance de l'effet la matrice dans les performances de la photocatalyse.

Diamètre supérieur

En mélange, $T_{1/2}$ (voir figure 90(a)) **décroît de façon importante**, signe que les **pesticides se dégradent plus rapidement**. On observe aussi ce phénomène plus particulièrement sur l'ATZ qui voit son temps de demi-vie atteindre des valeurs très faibles qui n'avaient jamais été atteintes jusqu'à présent. Il est présumé que l'augmentation de la surface du support qui s'accompagne d'un volume réactionnel plus important, permet à l'ATZ d'absorber une quantité plus importante du rayonnement et ainsi de se dégrader plus rapidement.

L'augmentation des performances photocatalytiques se voit d'autant plus sur **la minéralisation** de l'ensemble des pesticides dont **le taux est doublé** comme cela a été le cas pour l'ISP seule.

Diamètre supérieur/puissance de la lampe

A priori, la conjugaison d'une augmentation de puissance avec l'utilisation de support de taille supérieure devrait améliorer les performances de photocatalyse.

Cependant, comme l'indique la figure 71(a), par rapport au résultat REF-D9, les effets ne sont pas aussi positifs qu'escomptés. L'augmentation de la **puissance lumineuse n'améliore pas la dégradation de l'ISP et de la BTZ**. A l'opposé, **l'ATZ semble positivement impactée** par l'apport d'énergie supplémentaire (dégradation par photolyse).

Il est probable qu'un **phénomène limitant soit responsable de ces observations**. En corrélation avec ce qui a été dit dans **l'effet du débit sur la photodégradation de l'ISP seule**, **l'augmentation du diamètre** augmente le temps de séjour des pesticides dans la zone réactionnelle mais **l'hydrodynamique peut y être altérée**. De ce fait, à forte intensité lumineuse, le transfert limité de polluants à la surface du photocatalyseur pourrait expliquer ce résultat et serait vérifiable par des essais complémentaires de photocatalyse à débit plus important.

En termes de minéralisation, la tendance est opposée à ce qui était attendu. Il apparaît effectivement que **la minéralisation des pesticides est moins performante** mais ce phénomène reste difficile à expliquer.

b. Conclusion

Par rapport à l'étude dédiée à l'ISP seule, les mêmes tendances ont été observées pour les mélanges en ce qui concerne la minéralisation (voir tableau 63).

Une **augmentation de la surface photocatalytique et de la puissance aboutit à des performances de minéralisation plus élevées**. Cependant, la combinaison de ces deux modifications n'engendre pas un effet synergique probablement limités par la cinétique de transfert des pesticides.

Sur le plan de la **vitesse de dégradation**, le fait de travailler en mélange et d'être en présence d'effets de compétition et à concentration totale en pesticides plus importante accentue l'influence de ce paramètre. En effet, à l'opposé de l'étude préliminaire menée en monocomposé, une **diminution des temps de demi-vie** est constatée sur tous les pesticides lorsqu'ils sont en mélange.

L'**augmentation du débit de recirculation** apparaît également comme n'étant pas une **modification favorable à la disparition du mélange** de pesticide.

Enfin, en **matrice aqueuse proche de la réalité**, la tendance dépend du pesticide. Pour l'ATZ et la BTZ, la vitesse de photodégradation apparaît plus faible mais cela ne peut être confirmé sans des essais complémentaires étant donné les variabilités rencontrées. L'ISP, cas particulier, se voit toujours fortement impactée positivement. Il est toutefois clair que la minéralisation est impactée négativement.

Tableau 63 : Résumé de l'effet de la variation des paramètres opératoires sur la photodégradation et la minéralisation d'une solution de pesticides

Paramètre étudié : effet de l' <u>augmentation</u>	Photodégradation	Minéralisation
Puissance de la lampe	+	+
Débit de recirculation	-	≈
Eau minérale	+	-
Diamètre supérieur	+	++
Puissance de lampe/ Diamètre supérieur	+	+

10.6 Conclusion

Au travers des multiples expériences menées dans le photoréacteur de laboratoire, différents points ont pu être mis en avant et appuyer ce qui a été observé dans le photoréacteur préliminaire.

Par rapport à la photolyse, l'effet bénéfique de la photocatalyse a été clairement mis en évidence aussi bien sur la **photodégradation** des pesticides que sur leur **minéralisation**.

La **mécanistique réactionnelle sous-jacente** se révèle relativement **compliquée** car vraisemblablement différente selon le pesticide et il est donc difficile d'en avoir une vision claire.

L'ATZ semble **se photodégrader principalement par photolyse** et ne semble pas participer à une étape d'adsorption lors de sa photodégradation photocatalytique.

A l'inverse, la BTZ et l'ISP ont clairement présenté des **effets de compétitions en mélange dans le photoréacteur de laboratoire** qui témoignent d'un mécanisme **se déroulant à la surface du photocatalyseur ou à proximité**. Bien que les tests d'adsorption n'ont pas été concluants pour tous les pesticides, il est possible que l'activation du photocatalyseur lui confère des **propriétés adsorbantes photoactivées** (voir point 4.5).

De plus, la photocatalyse de l'ISP étudiée à concentration initiale plus importante, a aussi révélé une **vitesse de photodégradation maximale, signe d'une saturation du photocatalyseur**.

Au niveau des **performances dans le photoréacteur de laboratoire et dans les conditions standards**, le taux de minéralisation des pesticides s'est avéré relativement faible. Les temps de demi-vie obtenus pour chaque pesticide sont équivalents à ceux retrouvés dans le dispositif préliminaire mais avec un volume traité 15 fois plus important. Par unité de temps, **la quantité de pesticides photodégradés est donc plus importante, preuve d'une cinétique plus rapide**.

Différentes conditions opératoires ont été modifiées pour tenter d'optimiser les performances photocatalytiques et aussi comprendre les faiblesses du procédé.

De cette **étude paramétrique menée sur l'ISP seule et sur un mélange de pesticides**, il a été montré qu'il était possible **d'accroître les performances d'abattement et de minéralisation** des pesticides en **augmentant la surface de photocatalyseur (et le volume réactionnel) et la puissance de la lampe**.

En travaillant avec une matrice aqueuse **type eau minérale**, la **minéralisation affiche des performances médiocres** et constitue un nœud important en vue de l'application finale. En effet, **l'ISP et ses sous-produits affichent un effet perturbateur endocrinien prononcé** selon l'étude menée par le service de toxicologie humaine de l'UMONS. Sur base de cela, la minéralisation et non pas la seule dégradation du pesticide, apparaît comme l'élément de référence pour dimensionner le procédé.

Pour obtenir un ordre de grandeur et rendre compte des différences qu'impliquent ces deux aspects, un modèle de simulation a été conçu afin d'identifier des paramètres cinétiques de photodégradation et de minéralisation.

Chapitre 11 Développement d'un outil de simulation et évaluation d'un dimensionnement

11.1 Introduction

Grâce à la phase expérimentale précédente, le photoréacteur a été caractérisé sur ses performances de photodégradation et de minéralisation des pesticides cibles, regardées en termes de $T_{1/2}$ et de taux de minéralisation.

Pour la première évaluation de la faisabilité d'une application à l'échelle industrielle ou du particulier, il est intéressant de pouvoir extraire les cinétiques d'intérêt dont les performances découlent. L'objectif étant de fournir pour un traitement représentatif de la réalité et une géométrie de photoréacteur spécifique, un volume nécessaire pour atteindre des performances voulues.

Pour y arriver, l'extraction d'une cinétique nécessite la modélisation du système laboratoire exploité pour les essais. Selon le besoin, il y a différents degrés de complexité de modélisation qui aboutissent à des paramètres cinétiques, eux-mêmes présentant un certain degré de dépendance avec la configuration géométrique du système, son hydrodynamique, etc. Si le degré de modélisation du système étudié est élevé, alors il est possible d'en déduire une cinétique intrinsèque. Elle peut être ensuite réintroduite dans d'autres designs tout aussi bien modélisés pour en prévoir les performances. Toutes ces étapes nécessitent une excellente compréhension des phénomènes intervenant dans le photoréacteur.

L'approche qui est exploitée dans ce travail est quelque peu différente et simplifiée. En effet, l'idée est de déterminer une cinétique liée à la zone réactionnelle limitée par la source de lumière et le support photocatalytique et non pas liée à la totalité du système. De cette manière, la cinétique pourra être transposée à des systèmes photocatalytiques affichant les mêmes contraintes géométriques et pour une même puissance de lampe (voir figure 91).

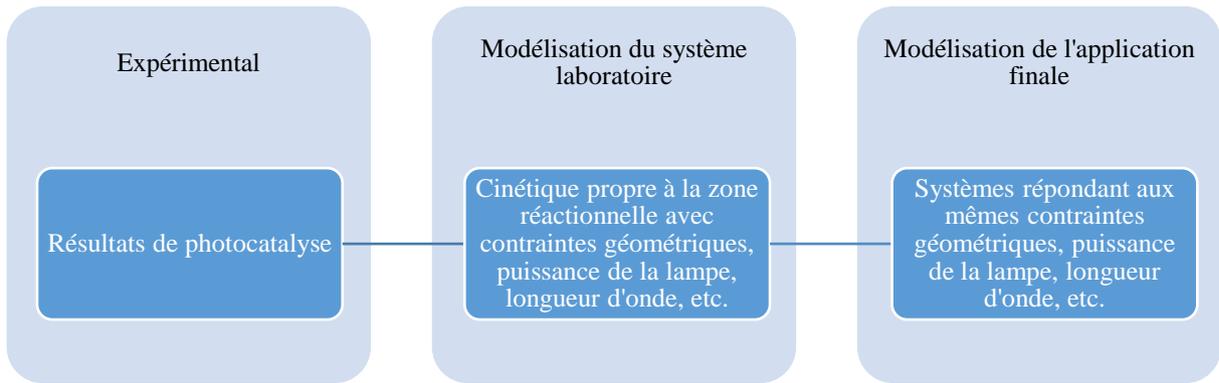


Figure 91 : Illustration de l'approche de modélisation

11.2 Outil de simulation et construction du modèle

Pour pouvoir créer un modèle de simulation du dispositif photocatalytique, le logiciel Matlab[®] et son sous-programme Simulink[®] ont été exploités.

La construction du modèle repose sur la division du système de laboratoire en zones dont l'hydrodynamique est caractérisée comme parfaitement mélangée (PM) ou tubulaire-piston (TP). Chacun de ces cas de figure se traduit mathématiquement par des équations de bilans (en présence ou pas de réaction(s) spécifiques), et peut être aisément représenté dans le programme Simulink[®].

La figure 92 illustre la décomposition du dispositif expérimental en zones.

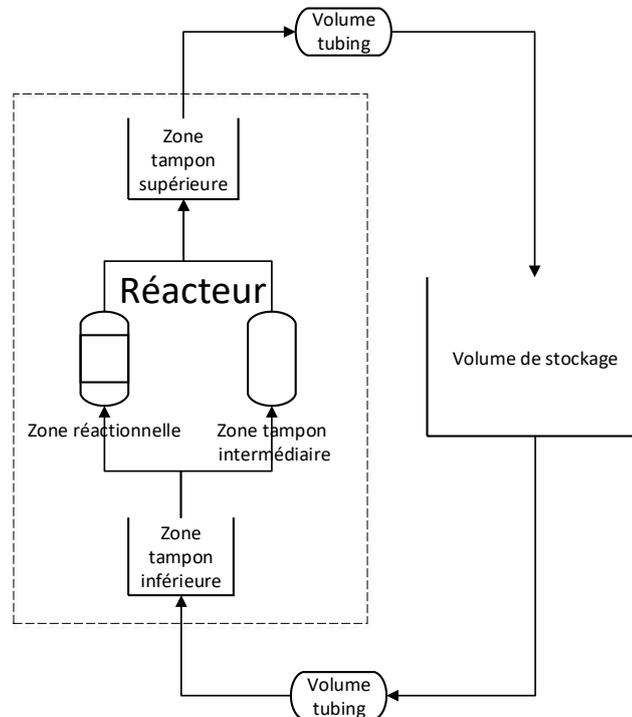


Figure 92 : Décomposition du dispositif de laboratoire en zones hydrodynamiques idéales

On retrouve dans ce schéma :

- le réservoir de stockage ;
- une zone tampon inférieure dans le photoréacteur qui est la zone agitée par la puce magnétique et alimentée en solution provenant du réservoir ;
- deux zones en parallèle concentriques avec des écoulements co-courants, la zone réactionnelle et la zone intermédiaire. Ces zones sont séparées par le support photocatalytique ;
- une zone tampon supérieure qui représente l'épaisseur d'eau dépassant le support photocatalytique ;
- les deux volumes de tuyaux égaux qui permettent la circulation de la solution entre le volume de stockage et le photoréacteur.

Avec tous ces éléments, l'interrogation s'est posée sur la détermination du type d'écoulement idéalisé (hydrodynamique) correspondant à chacune de ces différentes zones.

Des hypothèses initiales de travail ont été raisonnablement posées, à savoir :

- le volume de stockage ainsi que la zone inférieure du photoréacteur ont été considérés dès le départ comme des zones parfaitement mélangées vu la présence de l'agitation;
- le volume propre au tubing engendre un écoulement de type piston ;

Seules les zones réactionnelles, tampon intermédiaire et tampon haute (zone liquide surplombant les demi-cylindres) ne sont pas, *a priori*, caractérisables du point de vue hydrodynamique. Pour lever ces doutes, des essais de traçage ont été menés afin de les caractériser.

11.3 Caractérisation et validation du modèle par essai de traçage

Les essais de traçage consistaient à imposer une perturbation ponctuelle au système d'intérêt et à en étudier la réponse. Dans ce cas précis, la perturbation est produite par acidification instantanée : injection d'acide dans la zone d'agitation du photoréacteur initialement neutre. La réponse est ensuite enregistrée par deux sondes VWR (662-1765) connectées à un pHmètre « CONSORT », modèle C3010, pour suivre l'évolution du pH dans le volume de stockage et dans le fond du photoréacteur (zone d'agitation). De plus amples informations sur la procédure sont reprises à l'annexe I.

Différentes configurations, PM ou TP, ont été testées pour les zones dont l'hydrodynamique était indéterminée.

Les courbes expérimentales caractéristiques obtenues sont comparées à celles obtenues par simulation. La conclusion de ces essais était que seule la zone haute du photoréacteur pouvait être considérée comme étant une zone suivant un écoulement tubulaire-piston. Les meilleures simulations ($R^2 \approx 0,99$) des essais de traçage et leur caractérisation sont présentées respectivement à la figure 93 et au tableau 64.

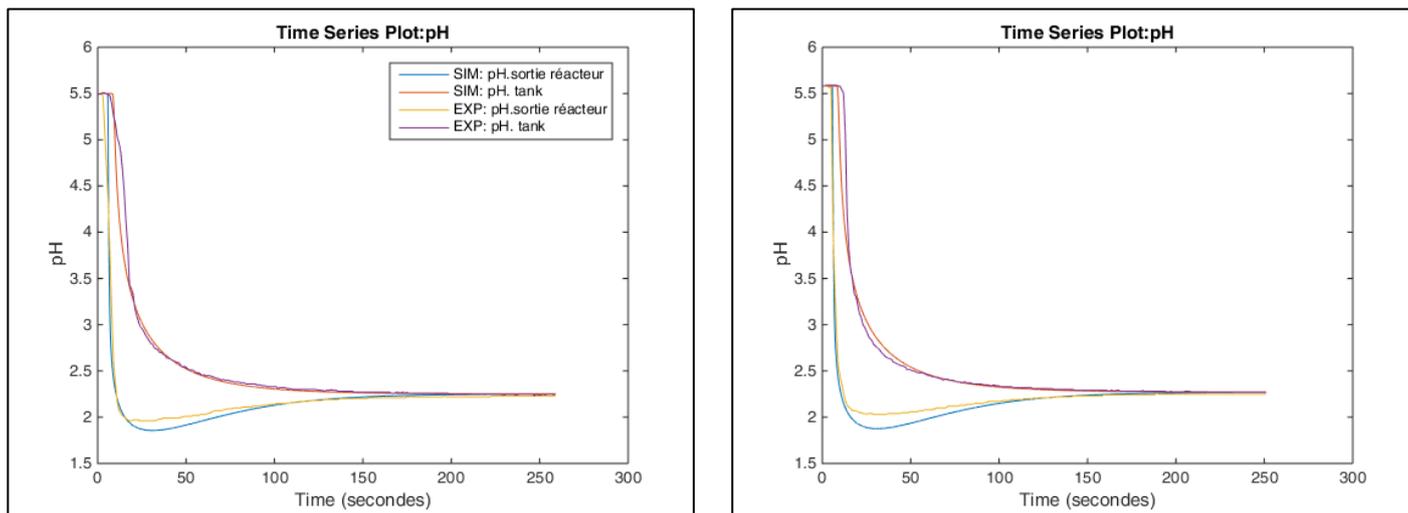


Figure 93 : Résultats de simulation de deux essais de traçage

Les caractéristiques de chaque zone sont résumées au tableau 64.

Tableau 64 : Volume des différentes zones et les écoulements considérés

	Volume		Ecoulement	
	L	%	PM	TP
Zone réactionnelle	0,173	5,5	x	
Zone tampon intermédiaire	0,662	20,9	x	
Zone tampon bas	0,177	5,6	x	
Zone tampon haute	0,092	2,9		x
Zone de stockage	1,830	63,1	x	
Volume du tubing	0,066	2,1		x
TOTAL	3,000	100,0		

Grâce à ces considérations, le système de laboratoire se résume à un système d'équations différentielles construites à partir de l'équation de bilan de masse sur chaque élément. L'ensemble de ces équations est détaillé à l'annexe J.

11.4 Identification des paramètres cinétiques

11.4.1 Méthode d'identification des paramètres cinétiques

Suite à la modélisation mathématique du dispositif expérimental implémentée dans Simulink[®], une routine a été programmée pour identifier les paramètres cinétiques à partir des divers essais réalisés.

Elle se base sur la minimisation d'une fonction objective, la somme des carrés des écarts entre les profils de concentrations expérimentaux et ceux simulés :

$$FO = \frac{1}{C_0^2} \left(\sum_i (C_{sim,r} - C_{exp,r})^2 + \sum_i (C_{sim,s} - C_{exp,s})^2 \right)$$

avec :

- C_0 , la concentration initiale en pesticide (ppb) ;
- $C_{sim,r}$ et $C_{exp,r}$, respectivement la concentration simulée et expérimentale dans le photoréacteur (ppb) ;
- $C_{sim,s}$ et $C_{exp,s}$, respectivement la concentration simulée et expérimentale dans le volume de stockage (ppb).

En vue de l'essai de dimensionnement qui sera présenté par la suite et pour se rapprocher des conditions réelles de l'application visée, il a été décidé d'identifier les paramètres cinétiques de photocatalyse des pesticides en mélange tirés du point 10.4.2.

11.4.2 Identification des paramètres cinétiques des essais de photocatalyse UVC en mélange

L'identification des paramètres cinétiques permet d'obtenir des profils de concentration de qualité (figures 94(a), 94(b) et 94(c) qui est confirmée par des coefficients de corrélation, R^2 , supérieurs à 0,98, aussi bien dans le photoréacteur que dans le volume de stockage.

Les paramètres cinétiques qui en découlent sont affichés au tableau 65. En ce qui concerne la photodégradation l'ATZ et la minéralisation du mélange, une cinétique du premier ordre a été considérée pour l'identification des paramètres cinétiques. Dans le cas de l'ISP et la BTZ modélisées par des cinétiques LH, la régression donne des valeurs de $K_L < 10^{-3}$. De ce fait, le produit « $k_{obs} \cdot K_L$ » a été considéré pour permettre la comparaison entre les pesticides.

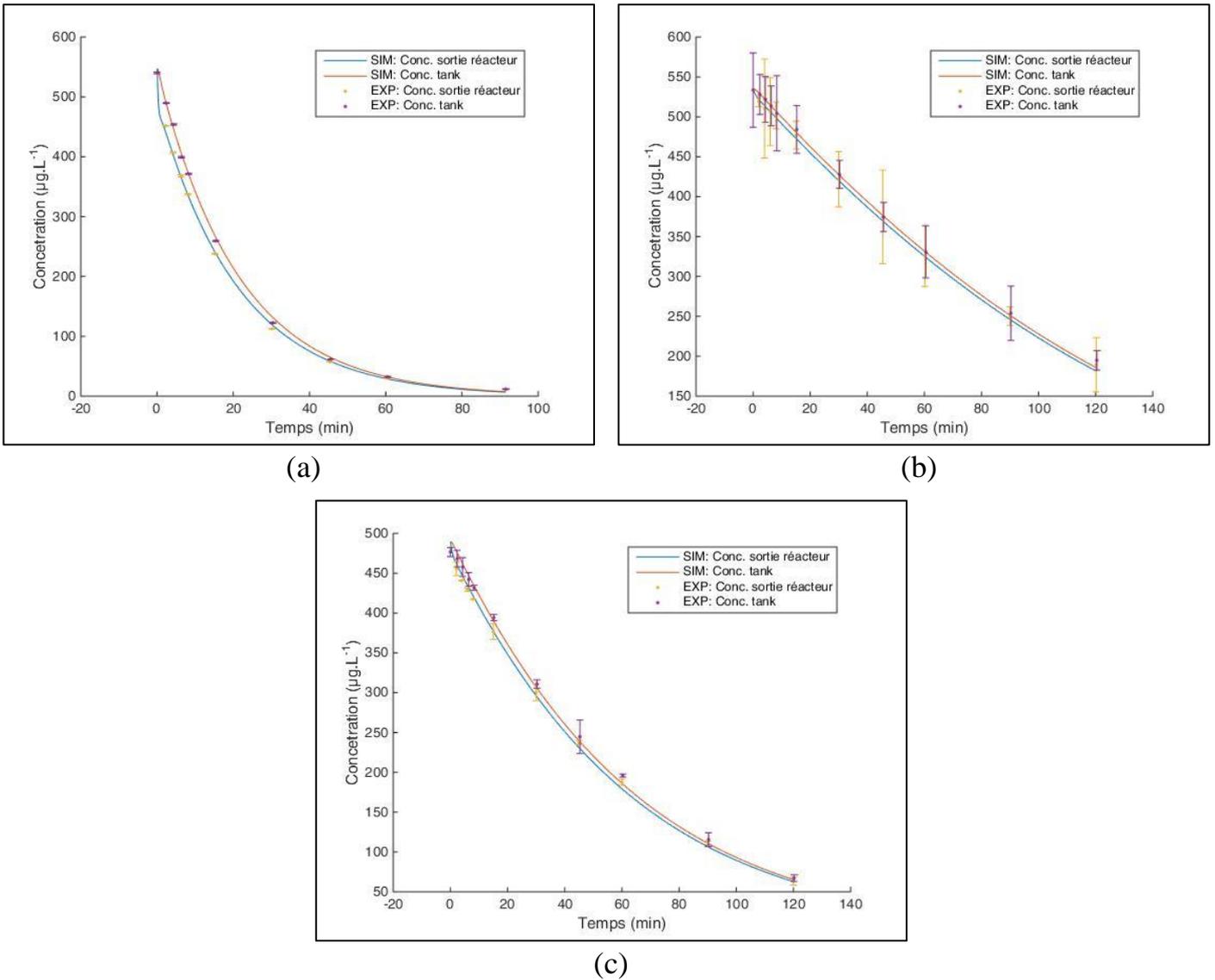


Figure 94 : Résultats de l'identification paramétriques sur base des essais de photocatalyse UVC d'une solution de pesticides en mélange: (a) l'atrazine, (b) la bentazone et (c) l'isoproturon

Tableau 65 : Paramètres cinétiques identifiés de photocatalyse pour une solution de pesticides

k, k_{obs}, K_L en min^{-1} ; k_{obs} en $\mu\text{g.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$; K_L en $\text{L}.\mu\text{g}^{-1}$			
Atrazine	Dégradation		Minéralisation
	Bentazone	Isoproturon	Mélange
	$k_{obs}.K_L = 0,18 \pm 0,09$	$k_{obs}.K_L = 0,37 \pm 0,13$	
$k = 6 \pm 5$	$k_{obs} = 700 \pm 500$	$k_{obs} = 670 \pm 220$	$k = 0,026 \pm 0,012$
	$K_L = (2,8 \pm 2,2).10^{-4}$	$K_L = (5,6 \pm 3,1).10^{-4}$	

Assez logiquement, l'analyse du tableau 65 témoigne de l'adéquation des constantes cinétiques avec l'ordre de disparation des pesticides dans l'installation de laboratoire en mélange.

L'ordre de grandeur est en revanche différent des constantes cinétiques obtenues en boîte de Pétri. La BTZ et l'ISP affichent des cinétiques supérieures d'un facteur 10 mais l'ATZ se démarque avec une amélioration d'un facteur 100. Ceci montre bel est bien que le photoréacteur de laboratoire est beaucoup plus performant que le dispositif préliminaire. Ceci s'explique notamment par l'illumination nettement plus importante du support photocatalytique (distance lampe-support plus faible) et une surface photocatalytique par unité de volume réactionnel plus importante ($1,5 \text{ cm}^{-1}$ contre $0,5 \text{ cm}^{-1}$ dans le dispositif préliminaire).

Ayant à disposition des constantes cinétiques de photodégradation et de minéralisation, il est dès lors possible de réaliser le dimensionnement d'une installation photocatalytique soigneusement sélectionnée.

11.5 Sélection d'un design de photoréacteur et dimensionnement d'applications visées

Les performances photocatalytiques de la zone réactionnelle ont été extrapolées à un photoréacteur suivant un écoulement tubulaire-piston (meilleure conversion reconnue) et ayant une configuration géométrique identique (section imposée, distance lampe-support, etc.). Naturellement, le design du photoréacteur répondant aux exigences précitées se dessine (cf. figure 95).

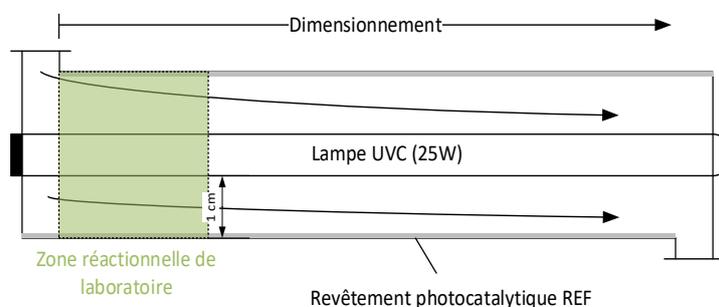


Figure 95 : Design de l'installation dimensionnée

C'est également dans ce même design que nous retrouvons les unités de stérilisation commerciales présentées au point 6.2 (voir figures 38(a) et 38 (b)) qui peuvent être avantageusement modifiées pour accueillir un support photocatalytique et afficher des performances accrues.

Avec ce design photoréacteur tubulaire piston, ce dernier va être dimensionné selon deux applications qui visent respectivement l'échelle de l'industriel et celle du particulier.

Dans le cas de l'application à l'échelle industrielle, cette dernière visera un traitement continu.

A l'échelle du particulier, un traitement discontinu avec recirculation du liquide sera considéré pour traiter une eau stockée dans un réservoir (figure 96).

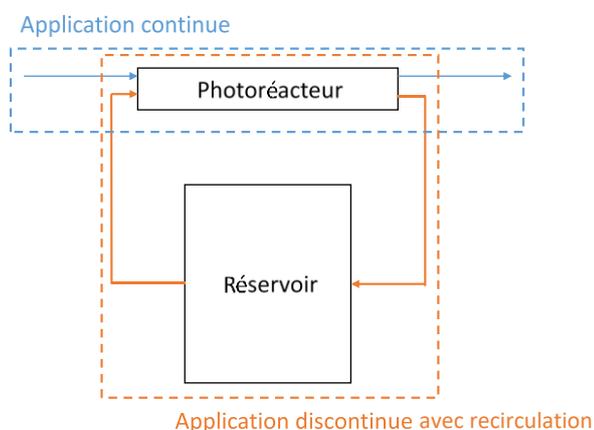


Figure 96 : Schéma représentatif des applications envisagées impliquant le photoréacteur tubulaire-piston

11.6 Dimensionnement des installations

Pour rappel, l'exercice de dimensionnement qui va être présenté a pour rôle de fournir un ordre de grandeur de volumes requis pour répondre à des critères de performance définis aussi bien sur l'aspect photodégradation que sur la minéralisation des pesticides d'intérêt en mélange.

11.6.1 Objectifs de performances et hypothèses de travail

Comme problématique à traiter, il a été considéré une eau contenant, comme matière organique, les pesticides d'intérêt et dont la somme des concentrations ne dépasse pas quelques ppb (5 ppb).

La concentration massique de chaque pesticide est supposée équitablement répartie. La législation européenne (directive 98/83/CE) sur la qualité d'une eau potable impose une limite à ne pas dépasser de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour chaque pesticide, ce qui représente une photodégradation et une minéralisation de 94 % pour chacun d'entre eux.

Comme hypothèse de travail, il est supposé que les constantes cinétiques utilisées sont applicables à la gamme de concentrations qui est traitée et n'est pas influencée par la nature de la matrice d'eau. En outre, il sera supposé que tous les pesticides peuvent se minéraliser complètement sachant que l'ATZ ne semble pas répondre à cette hypothèse de travail (voir point 4.6.2).

11.6.2 Photoréacteur TP fonctionnant en continu

Le dimensionnement de l'installation repose sur la détermination d'un temps de séjour équivalent, pour un débit donné et une géométrie fixée, à une longueur de

photoréacteur tubulaire-piston pour rencontrer les performances établies ci-dessus. Ce temps découle directement des cinétiques tirées du tableau 65 et sont supposées extrapolables à l'exemple étudié. Cette relation des performances de photocatalyse en fonction du temps de séjour est exposée aux figures 97(a) et. 97(b) pour la photodégradation et la minéralisation respectivement.

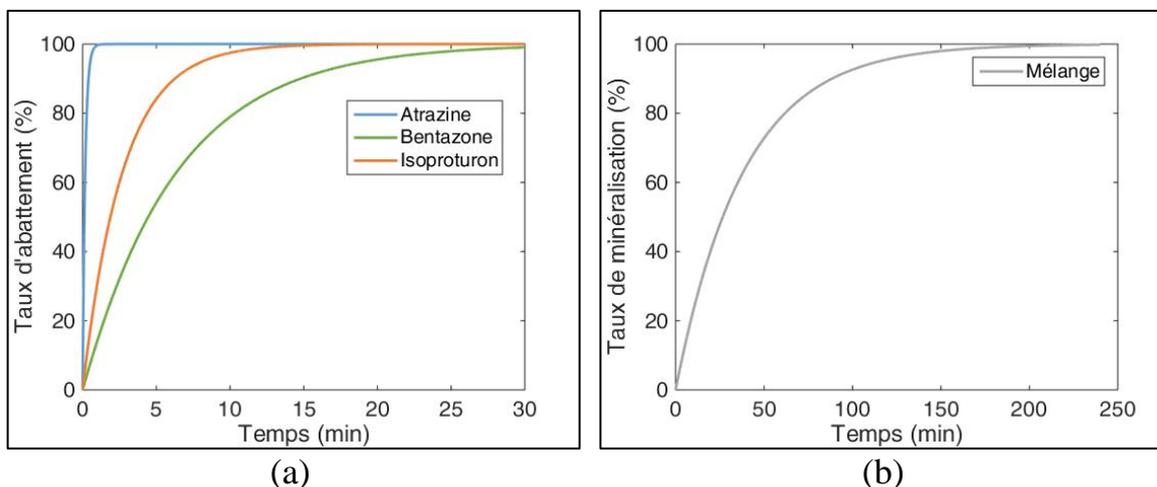


Figure 97 : Performances de photocatalyse des pesticides en mélange pour : (a) la photodégradation et (b) la minéralisation

A la vue de ces figures, la photodégradation des pesticides est cinétiquement plus rapide que la minéralisation ; mais dans ce point, c'est la BTZ qui est l'élément limitant. Les résultats du dimensionnement sont repris au tableau 66 et illustrent ce constat.

Tableau 66 : Temps de séjour nécessaire de la solution de pesticides dans le photoréacteur pour un abattement donné

	Photodégradation			Minéralisation
	ATZ	BTZ	ISP	Mélange
Constante cinétique (min^{-1})	6	0,180	0,37	0,026
Temps de séjour (min)	0,5	15,6	7,6	108
Volume pour un débit de référence de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (L)	8,1	261	127	1799
Volume pour un débit de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (m^3)	0,81	26,1	12,7	179,9

La cinétique lente de photodégradation de la BTZ demande un volume de réacteur de 261 L et la minéralisation, un volume de 1799 L.

Des volumes conséquents ont été calculés pour un débit de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ qui est inférieur au débit de consommation des particuliers (max $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) mais également bien inférieur à la capacité de traitement de certaines stations de potabilisation qui est

de plusieurs centaines de $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, voire plus. Pour de tels objectifs, les volumes doivent être multipliés en conséquence.

A titre de comparaison, les unités de stérilisation des figures 38(a) et 38 (b) (point 6.2) présentent des temps de séjour de respectivement 0,2 et 0,1 min et sont capables de couvrir une gamme de débits importante ($27 - 2120 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) pour des volumes relativement compacts.

Ces résultats démontrent l'importance de trouver les conditions de fonctionnement optimales de l'installation pour réduire, *in fine*, les temps de séjour et rendre possible la conception d'une installation photocatalytique à encombrement modéré ou l'adaptation d'unités de stérilisation tout en restant économiquement faisable.

Dans le cas du traitement de l'eau, comme présenté par Mahamuni & Adewuyi (2010), la faisabilité économique repose sur l'estimation d'un coût par m^3 d'effluent traité. Ce coût se compose de :

- l'amortissement de l'investissement (capital + les intérêts) pour une durée de vie déterminée et qui englobe la construction du photoréacteur, l'achat des pompes, les canalisations, les installations électriques, etc.
- les coûts d'exploitation et de maintenance de l'unité comprenant le remplacement de pièces importantes (lampes, support photocatalytique), la main d'œuvre et les coûts de fonctionnement qui seront majoritairement dû à la consommation électrique.

Compte tenu de ces points, il est nécessaire de réfléchir sur les conséquences économiques d'une optimisation des paramètres opératoires. L'augmentation de la puissance lumineuse, engendrera nécessairement une meilleure cinétique de photodégradation induisant une diminution du volume de l'unité réactionnelle et donc de l'investissement. Cependant, ce facteur influence également le nombre de lampes UVC nécessaires, leur consommation électrique et leur maintenance.

La faisabilité technico-économique est dès lors un point important qui mériterait d'être plus amplement investigué en perspective de cette étude.

11.6.3 Photoréacteur TP avec recirculation dans un réservoir

Dans cet exemple d'application discontinue visant le particulier, le photoréacteur doit pouvoir traiter l'eau d'un réservoir affichant un volume arbitraire de 200 L (volume typique d'un chauffe-eau électrique) endéans une période 6 h et qui peut donc aisément se réaliser pendant la nuit.

Le procédé a été simulé pour obtenir l'évolution de la durée du traitement, photodégradation et minéralisation, en fonction du volume réactionnel pour un

débit de recirculation de $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (débit arbitraire compatible avec une pompe domestique) (figure 98).

Graphiquement, on constate donc qu'un volume de 10 L est nécessaire pour envisager la disparition d'au moins 94 % des pesticides alors que la minéralisation requiert un volume de 94 L.

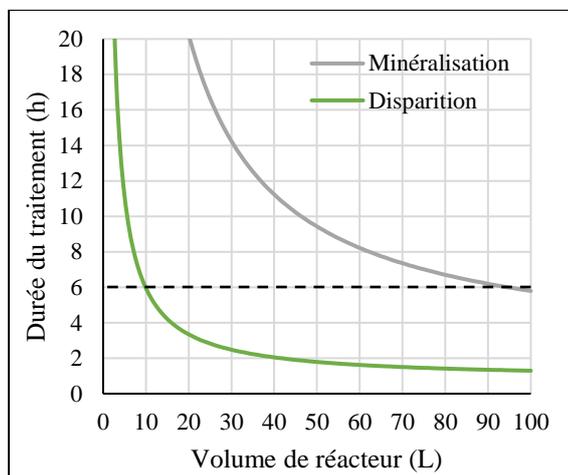


Figure 98 : Evolution de la durée du traitement en fonction du volume de photoréacteur pour un débit de recirculation de $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$

Dans le cas d'une application discontinue les volumes retrouvés sont moins importants, notamment pour la disparition des pesticides qui ne nécessitent qu'un volume réactionnel de 10 L.

11.7 Conclusion

Un modèle de simulation du photoréacteur de laboratoire a été développé et validé pour estimer les cinétiques régnant dans la zone réactionnelle du dispositif dans des conditions opératoires de référence.

Un photoréacteur tubulaire piston a été imaginé pour mener à bien un exercice de dimensionnement suivant deux applications (en continu et en discontinu) visant des échelles différentes (industrielle et particulier) et ainsi répondre à une problématique proche des conditions réelles; l'abattement d'une solution de pesticides de quelques ppb en dessous des limites imposées par la législation.

Cette transposition des performances a impliqué une série d'hypothèses de travail:

- la cinétique identifiée des pesticides est extrapolable aux concentrations de quelques ppb ;
- la minéralisation est supposée complète pour chaque pesticide;

- la matrice d'eau réelle (présence d'ions et d'autres polluants) n'a pas d'effet sur les cinétiques ;

Quel que soit le type de performance recherchée, photodégradation et *a fortiori* minéralisation des pesticides, les cinétiques engendrent des volumes réactionnels importants, quelle que soit l'application.

En continu, les cinétiques sont inadéquates pour permettre l'adaptation de certaines unités de stérilisation industrielles.

L'application de la photocatalyse se prête mieux à un traitement discontinu chez le particulier comme cela a pu être montré au travers des volumes qui ont été déterminés, 10 L et 94 L pour la dégradation et la minéralisation des pesticides respectivement.

Malheureusement, à ce stade, la contrainte géométrique exploitée pour mener à bien le dimensionnement du photoréacteur implique l'utilisation d'une section réactionnelle fixe et faible, ce qui entraîne une longueur importante.

Cependant, comme cela a été dit précédemment, les conditions opératoires ne sont pas optimales et il serait possible d'améliorer les cinétiques pour réduire encore les volumes réactionnels et aboutir à un procédé économiquement viable.

Conclusions et perspectives

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet financé par la Région wallonne (appel « WBHealth ») nommé WaterPOP qui impliquait différents partenaires/parrains industriels et leur expertise respective. La problématique constituant le centre d'intérêt de cette thèse était la pollution des eaux naturelles par des micropolluants organiques persistants ($\mu\text{g.L}^{-1}$) toujours présents dans le circuit de potabilisation des eaux malgré les traitements biologiques/physico-chimiques existants. L'objectif premier était la conception d'une installation mettant en œuvre la photocatalyse hétérogène supportée, technologie faisant partie de la famille des procédés d'oxydation avancée.

La conception réfléchie de l'installation laboratoire s'est inspirée avantageusement d'une unité de stérilisation UVC fournie par la société Airwatec, parrain du projet WaterPOP, et reposait sur l'utilisation de TiO_2 supporté pour y intégrer des propriétés photocatalytiques.

Pour réaliser cette étude sur des composés d'intérêt, trois pesticides cibles aux structures chimiques différentes et affichant un effet perturbateur endocrinien ont été sélectionnés sur base d'une recherche bibliographique et d'essais toxicologiques, à savoir : l'atrazine, la bentazone et l'isoproturon.

Différentes formulations photocatalytiques élaborées par le CERTECH, partenaire du projet WaterPOP, ont été proposées pour être incorporées dans l'installation photocatalytique de laboratoire. Deux formulations photocatalytiques, REF (référence) et CA (avec charbon actif), déposées par pulvérisation sur du verre, ont constitué les principales formulations d'intérêt. La formulation CA se distinguait de la formulation REF par l'ajout de charbon actif en vue d'améliorer le pouvoir adsorbant des supports photocatalytiques et accroître, *in fine*, les performances de photocatalyse.

Une première campagne de caractérisation de l'état de surface de ces dépôts a permis de révéler un aspect granuleux provenant de l'Aéroxide® P25, source de TiO_2 et des particules de silice. Pour une masse photocatalytique optimale de $0,25 \text{ mg.cm}^{-2}$, les dépôts affichaient en moyenne une épaisseur de $1,5 \mu\text{m}$. Des analyses EDS ont montré que la proportion en TiO_2 à la surface du photocatalyseur était variable. En corrélation avec des analyses BET (les surfaces spécifiques de REF et CA valaient respectivement $41 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $118 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), l'amélioration du pouvoir adsorbant par rapport aux pesticides par ajout de charbon actif a été

démontrée expérimentalement par des taux d'adsorption des pesticides supérieurs à 50 % contre approximativement 0 % pour la formulation REF. Parallèlement, le temps nécessaire à l'obtention d'un état d'équilibre s'est montré élevé, supérieur à plusieurs jours, pointant ainsi une vitesse d'adsorption faible.

Des premiers essais de photolyse et de photocatalyse UVC sur les pesticides d'intérêt dans un dispositif préliminaire composé d'une boîte de Pétri irradiée par des lampes UVC, ont montré que l'incorporation d'un photocatalyseur améliorerait fortement la photodégradation des pesticides. En passant de la photolyse à la photocatalyse, les temps de demi-vie ont diminué respectivement d'un facteur 1,5, 4,9 et 5 pour l'atrazine, l'isoproturon et la bentazone. Sur ces 3 pesticides, l'atrazine est la molécule la plus facilement photodégradée.

Les formulations photocatalytiques REF et CA ont montré des activités photocatalytiques semblables.

Dans l'installation photocatalytique finale, avec la formulation REF, des performances de photodégradation accrues ont clairement à nouveau été mises en évidence montrant l'intérêt de la photocatalyse par rapport à la photolyse. Étudiées séparément, l'atrazine, l'isoproturon et la bentazone ont affiché des temps de demi-vie respectivement 1,4, 5,5 et 18 fois plus faibles par rapport à la photolyse seule. L'atrazine et la bentazone sont les molécules les plus facilement dégradées avec des taux de dégradation > 90 % en 45 min, suivies par l'isoproturon qui atteint 90 % de dégradation en 90 min.

Sur base d'essais de photodégradation suivis de la minéralisation, il apparaît que les pesticides se minéralisent beaucoup plus lentement. Le meilleur taux de minéralisation après 2 h d'essai a été atteint par la bentazone et s'élevait à 35 %, suivie par l'atrazine et l'isoproturon avec 23 % et 17 % respectivement.

En mélange, excepté pour l'atrazine, des effets importants de compétition ont été montrés pour l'isoproturon et principalement pour la bentazone. Grâce à ces essais, des pistes ont été fournies quant aux mécanismes réactionnels complexes suivis par les pesticides. Effectivement, l'absence d'effets de compétition sur l'atrazine a été expliquée par un mécanisme de dégradation majoritaire par photolyse. Quant à la BTZ et l'ISP, ces deux molécules concourent pour réagir avec la surface du photocatalyseur en suivant une étape possible d'adsorption comme cela est supposé dans la littérature.

Différents paramètres opératoires ont été modifiés en vue d'améliorer les performances de photodégradation/minéralisation de l'installation laboratoire et aussi mieux comprendre les paramètres limitants. Les performances de photodégradation et de minéralisation peuvent être améliorées par l'augmentation de la puissance lumineuse et par l'utilisation d'un support photocatalytique de diamètre supérieur.

A côté de cela, la teneur en oxygène est également un point sur lequel il est possible de jouer. En effet, à saturation en oxygène (> 20 ppm), les performances de minéralisation de l'ISP ont été améliorées.

L'effet de la présence d'ions a été globalement évalué par l'utilisation d'eau minérale comme matrice pour les polluants. Sur le plan de la photodégradation, l'atrazine et la bentazone semblent être impactées négativement. A l'opposé, seule l'isoproturon voit sa vitesse de dégradation considérablement augmentée.

Un outil de modélisation simple a été développé sur le logiciel Matlab/Simulink sous certaines hypothèses pour déterminer des constantes cinétiques relatives aux essais de photocatalyse pour un mélange de pesticides dans les conditions standards. Grâce à la détermination de ces paramètres cinétiques sous certaines hypothèses de travail, un exercice de dimensionnement a été mené pour deux applications représentatives de deux échelles différentes respectant des contraintes géométriques spécifiques (distance lampe-support, section de passage, etc.)

Les applications visées correspondaient à un photoréacteur tubulaire piston fonctionnant en continu (application à l'échelle d'une station de potabilisation) ou discontinu avec recirculation dans un réservoir (application pour particulier). Dans l'application continue visant un traitement de potabilisation pour un débit de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, des volumes importants de 26 m^3 et 180 m^3 ont été déterminés respectivement pour 94 % de photodégradation et de minéralisation, rendant inenvisageable l'adaptation d'unités de stérilisation industrielles d'ores et déjà existantes.

A l'échelle du particulier, en considérant une durée de traitement de 6 h et un débit de recirculation de $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, des volumes de 10 L et 94 L ont été calculés pour la photodégradation et la minéralisation respectivement (94 % d'abattement). Ces volumes acceptables rendent compte que la photocatalyse se prête préférentiellement à un traitement discontinu et peut être améliorée grâce à la recherche des conditions opératoires donnant accès à un fonctionnement optimum.

En perspective à cette thèse, il apparaît important de travailler sur trois niveaux différents :

- 1) Dans le dispositif préliminaire de photocatalyse, des expériences de photocatalyse UVA de l'ISP et de la BTZ seront nécessaires pour appuyer les constats obtenus dans le cas de l'ATZ
- 2) Sur l'aspect cinétique et compréhension des mécanismes, il semble intéressant d'approfondir l'étude de l'effet de la concentration initiale pour chaque pesticide, séparément et en mélange. Sur cette base, les effets de compétition et de saturation seront mieux cernés et permettront le développement du modèle cinétique de type LH tenant en compte des effets de mélange. De plus, la gamme de concentrations concernée par la problématique vise des concentrations plus faibles, il sera dès lors

possible de vérifier si ces phénomènes sont toujours présents à très faibles concentrations.

- 3) La campagne d'optimisation des performances photocatalytiques pourrait se voir complétée par des essais de photocatalyse pour un mélange de pesticides en présence d'oxygène. A côté de cela, le pH joue également un rôle important et son effet nécessite d'être investigué. L'effet d'une matrice chargée en ions a été étudié dans sa globalité, mais il est important de pouvoir discriminer spécifiquement les ions qui inhibent la minéralisation et accélèrent la vitesse de photodégradation de l'isoproturon. De plus, à l'image de l'eau traitée (eau potable), il serait intéressant d'investiguer l'effet de la présence de matière organique complémentaire dont la teneur serait d'environ 1 mg.L^{-1} .

Afin d'atteindre les performances optimales du procédé, un plan d'expériences reposant sur la puissance de la lampe, la taille des supports photocatalytiques et le débit de recirculation serait une voie intéressante dans une gamme de concentrations plus faibles en accord avec les limites de quantification des outils analytiques.

- 4) Au niveau simulation, une modélisation plus complète du photoréacteur via un logiciel CFD (« Computational Fluid Dynamics ») tenant compte de l'hydrodynamique, du transfert radiatif et du transfert de masse dans les conditions opératoires optimales aboutirait sur la simulation de designs variés dont la géométrie et le volume seraient en adéquation avec une application à l'échelle station de potabilisation voire à l'échelle du particulier.
- 5) Sur base du dimensionnement, réaliser une première étude de coûts liés à la mise en place et à l'exploitation d'un traitement photocatalytique complémentaire dans une station de potabilisation pour mieux cerner la faisabilité économique.

Bibliographie

- Abd El-Raady, A.A., Nakajima, T., & Kimchhayarasy, P., 2005. Catalytic Ozonation of Citric Acid by Metallic Ions in Aqueous Solution. *Ozone: Science & Engineering*, 27(6), pp.495–498.
- Abdullah, M., Low, G.K.C., & Matthews, R.W., 1990. Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 94, pp.6820–6825.
- Adesina, A.A., 2004. Industrial exploitation of photocatalysis: Progress, perspectives and prospects. *Catalysis Surveys from Asia*, 8(4), pp.265–273.
- AERU, 2007. The PPDB.
- Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown, R., & Hashib, M.A., 2011. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), pp.311–330.
- Al-Ekabi, H. & Serpone, N., 1989. *Photocatalysis: Fundamentals and Applications* N. Serpone & E. Pelizzetti, eds., New York: Wiley.
- Altmann, J., Ruhl, A.S., Zietzschmann, F., & Jekel, M., 2014. Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Research*, 55, pp.185–193.
- Amorisco, A., Losito, I., Palmisano, F., & Zambonin, P.G., 2005. Photocatalytic degradation of the herbicide isoproturon: characterisation of by-products by liquid chromatography with electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19(11), pp.1507–1516.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. , 53, pp.51–59.
- Arnold, S.M., Hickey, W.J., & Harris, R.F., 1995. Degradation of Atrazine by Fentons Reagent - Condition Optimization and Product Quantification. *Environmental Science & Technology*, 29(8), pp.2083–2089.

- Azizi, S., Sehili, T., & Djebbar, K., 2013. Comparative Study of Phototransformation of Isoproturon Aqueous Solution by UV/H₂O₂ Treatment, Fenton's Reagent, Photo-Fenton and Photocatalytic Processes. *Journal of Environmental Engineering and Technology*, 2(1), pp.17–24.
- Babut, M. & Bonnet, C., 2001. *Complément au SEQ-Eau - Seuils d'aptitude à la vie aquatique pour 28 pesticides - Oxydéméton-méthyl*,
- Bahnemann, W., Muneer, M., & Haque, M.M., 2007. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. *Catalysis Today*, 124(3–4), pp.133–148.
- Barakat, M.A., Schaeffer, H., Hayes, G., & Ismat-Shah, S., 2005. Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO₂ nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 57(1), pp.23–30.
- Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., & Hargrave, K.R., 1951. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II.-The ferric ion reaction. *Trans. Faraday Soc.*, 47(0), pp.591–616.
- Bayarri, B., Abellán, M.N., Giménez, J., & Esplugas, S., 2007. Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis. *Catalysis Today*, 129(1–2 SPEC. ISS.), pp.231–239.
- Le Bé, P., 2016. L'atrazine, le pesticide contesté par Syngenta.
- Beltrán, F.J., Rivas, F.J., & Montero-de-Espinosa, R., 2005. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water. *Water research*, 39(15), pp.3553–64.
- Beltran, F.J., Rivas, J., Alvarez, P., & Montero-de-Espinosa, R., 2002. Kinetics of heterogeneous catalytic ozone decomposition in water on an activated carbon. *Ozone-Science & Engineering*, 24(4), pp.227–237.
- Benotti, M.J., Trenholm, R.A., Vanderford, B.J., Holady, J.C., Stanford, B.D., & Snyder, S.A., 2009. Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in US Drinking Water. *Environmental Science & Technology*, 43(3), pp.597–603.
- Bianchi, C.L., Pirola, C., Ragaini, V., & Selli, E., 2006. Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64(1–2), pp.131–138.
- Bielski, B., Cabelli, D., Arudi, R., & Ross, A., 1985. Reactivity of HO₂/O₂-Radicals in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14(4), pp.1041–1100.
- Borgarello, E., Kiwi, J., Pelizzetti, E., Visca, M., & Grätzel, M., 1981. Photochemical cleavage of water by photocatalysis. *Nature*, 289(5794),

- pp.158–160.
- Van Der Bruggen, B. & Vandecasteele, C., 2003. Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: Overview of possible applications in the drinking water industry. *Environmental Pollution*, 122(3), pp.435–445.
- Bushnaq, Z., 2006. *Evaluation of UVA, UVB and UVC Photolysis and Photocatalysis for the removal of Atrazine from Contaminated Water*. RMIT University.
- Buxton, G. V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., & Ross, A.B., 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$) in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data*, 17(2), pp.513–886.
- Cai, R., Hashimoto, K., Kubota, Y., & Fujishima, A., 1992. Increment of Photocatalytic Killing of Cancer-Cells Using TiO_2 with the Aid of Superoxide-Dismutase. *Chemistry Letters*, (3), pp.427–430.
- Casas, E., Bonilla, E., Ducolomb, Y., & Betancourt, M., 2010. Differential effects of herbicides atrazine and fenoxaprop-ethyl, and insecticides diazinon and malathion, on viability and maturation of porcine oocytes in vitro. *Toxicology in Vitro*, 24(1), pp.224–230.
- Ceresa, E.M., Burlamacchi, L., & Visca, M., 1983. An ESR study on the photoreactivity of TiO_2 pigments. *Journal of Materials Science*, 18(1), pp.289–294.
- Chaker, H., 2016. *Synthèse et Modification post-synthétique de TiO_2 mésoporeux: Application à la dégradation de polluants organiques*. Université de Tlemcen.
- Chalon, C., Leroy, D., Thome, J.-P., Goffart, A., Bastin, B., & Brahy, V., 2007. *Les micropolluants dans l'eau (Micropollutants in Water)*.
- Chen, C., Yang, S., Guo, Y., Sun, C., Gu, C., & Xu, B., 2009. Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and pathways. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2–3), pp.675–684.
- Chen, J., Hu, Z., Wang, D., Gao, C., & Ji, R., 2010. Photocatalytic mineralization of dimethoate in aqueous solutions using TiO_2 : Parameters and by-products analysis. *Desalination*, 258(1–3), pp.28–33.
- Chen, S. & Liu, Y., 2007. Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO_2 photocatalyst. *Chemosphere*, 67(5), pp.1010–1017.
- Chiou, C.-H., Wu, C.-Y., & Juang, R.-S., 2008. Photocatalytic degradation of

- phenol and m-nitrophenol using irradiated TiO₂ in aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 62(3), pp.559–564.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., & Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10), pp.2997–3027.
- Chowdhury, P. & Viraraghavan, T., 2009. Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes - a review. *The Science of the total environment*, 407(8), pp.2474–92.
- Chun, H., Yizhong, W., & Hongxiao, T., 2001. Preparation and characterization of surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ and photocatalysis for azo dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 30(3–4), pp.277–285.
- Cocco, P., 2002. On the rumors about the silent spring. Review of the scientific evidence linking occupational and environmental pesticide exposure to endocrine disruption health effects. *Cadernos de saude publica*, 18(2), pp.379–402.
- Colmenares, J.C. & Xu, Y., 2016. *Heterogeneous Photocatalysis, From Fundamentals to Green Applications* J. C. Colmenares & Y.-J. Xu, eds., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Comminellis, C., 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 39(11–12), pp.1857–1862.
- Comminellis, C., 1992. Electrochemical treatment of wastewater containing phenol. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 70, pp.219–224.
- Cooper, R.L., Stoker, T.E., Tyrey, L., Goldman, J.M., & McElroy, W.K., 2000. Atrazine disrupts the hypothalamic control of pituitary-ovarian function. *Toxicological sciences : an official journal of the Society of Toxicology*, 53(2), pp.297–307.
- Courbon, H., Herrmann, J.M., & Pichat, P., 1985. Metal content and temperature effects on the photocatalytic isotopic exchange cyclopentane-deuterium over Pt or Ni TiO₂ catalysts in the “normal” or “strong metal-support” “interaction” state. *Journal of Catalysis*, 95(2), pp.539–545.
- Craeynest, K.V., Langenhove, H.V., & Stuetz, R., 2004. AOPs for VOCs and odour treatment. In *Advanced Oxidation Processes*. IWA Publishing, pp. 275–301.
- Cunningham, J. & Al-Sayyed, G., 1990. Factors influencing efficiencies of TiO₂-sensitised photodegradation. Part 1.-Substituted benzoic acids: discrepancies with dark-adsorption parameters. *Journal of the Chemical*

- Society, Faraday Transactions*, 86(23), pp.3935–3941.
- Cunningham, J. & Sedlák, P., 1994. Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO₂-sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives 1. aqueous monochlorophenol-TiO₂(P25) suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 77(2–3), pp.255–263.
- Davesne, S., De Villers, J., & Squilbin, M., 2013. *Qualité de l'eau de distribution*,
- De, A.K., Dutta, B.K., & Bhattacharjee, S., 2006. Reaction kinetics for the degradation of phenol and chlorinated phenols using fenton's reagent. *Environmental Progress*, 25(1), pp.64–71.
- Deng, Y. & Englehardt, J.D., 2006. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research*, 40(20), pp.3683–3694.
- Djouder, R., Laoufi, A.N., & Bentahar, F., 2012. Photodegradation of salicylic acid in aqueous phase by TiO₂ / UV System. *Revue des Energies Renouvelables*, 15, pp.179–185.
- Doré, M., 1989. *Chimie des oxydants et traitement des eaux* TEC. DOC. LAVOISIER, ed., Paris, France.
- Dung, N.T., Khoa, N. Van, & Herrmann, J., 2005. Photocatalytic degradation of reactive dye RED-3BA in aqueous TiO₂ suspension under UV-visible light, 7(6).
- EC, 2000. Review report for the active substance bentazone. Finalised in the Standing Committee on Plant Health at its meeting on 13 July 2000 in view of the inclusion of bentazone in Annex I of Directive 91/414/EEC.
- Edwards, R., 1965. Maturation in vitro of mouse, sheep, cow, pig, rhesus monkey and human ovarian oocytes. *Nature*, (208), pp.349–351.
- El-Desoky, H.S., Ghoneim, M.M., El-Sheikh, R., & Zidan, N.M., 2010. Oxidation of Levafix CA reactive azo-dyes in industrial wastewater of textile dyeing by electro-generated Fenton's reagent. *Journal of hazardous materials*, 175(1–3), pp.858–65.
- Emeline, A. V., Ryabchuk, V., & Serpone, N., 2000. Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 133(1–2), pp.89–97.
- Entezari, M.H. & Kruus, P., 1996. Effect of frequency on sonochemical reactions II. Temperature and intensity effects. *Ultrasonics Sonochemistry*, 3(1), pp.19–24.

- Entezari, M.H., Pétrier, C., & Devidal, P., 2003. Sonochemical degradation of phenol in water: a comparison of classical equipment with a new cylindrical reactor. *Ultrasonics Sonochemistry*, 10(2), pp.103–108.
- Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., & Rodríguez, M., 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, 36(4), pp.1034–1042.
- Eufinger, K., Poelman, D., Poelman, H., De Gryse, R., & Marin, G., 2009. TiO₂ thin films for photocatalytic applications. In SC Nam, ed. *Thin Solid films: process and applications*. Kerala: Transworld Research Network, pp. 189–227.
- Evgenidou, E., Fytianos, K., & Poullos, I., 2005. Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 59(1–2), pp.81–89.
- Eyheraguibel, B., Halle, A. Ter, & Richard, C., 2009. Photodegradation of Bentazon, clopyralid, and triclopyr on model leaves: Importance of a systematic evaluation of pesticide photostability on crops. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(5), pp.1960–1966.
- Farhataziz; & Ross, A.B., 1977. Selective specific rates of reactions of transients in water and aqueous solutions. *NSRDS*, 59, p.126.
- Fischer, A., Houtman, C.J., & Bannink, A., 2011. Relevant substances for Drinking Water production from the river Meuse An update of selection criteria and. , (December), pp.1–53.
- Fung, P.C., Poon, C.S., Chu, C.W., & Tsui, S.M., 2001. Degradation kinetics of reactive dye by UV/H₂O₂/US process under continuous mode operation. In *Water Science and Technology*. pp. 67–72.
- Garagna, S., Vasco, C., Merico, V., Esposito, A., Zuccotti, M., & Redi, C.A., 2005. Effects of a low dose of bentazon on spermatogenesis of mice exposed during foetal, postnatal and adult life. *Toxicology*, 212(2–3), pp.165–174.
- García-López, E., Marci, G., Serpone, N., & Hidaka, H., 2007. Photoassisted oxidation of the recalcitrant cyanuric acid substrate in aqueous ZnO suspensions. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(49), pp.18025–18032.
- Garcia, J.C. & Takashima, K., 2003. Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155(1–3), pp.215–222.
- Garoma, T. & Gurol, M.D., 2004. Degradation of tert-Butyl Alcohol in Dilute Aqueous Solution by an O₃/UV Process. *Environmental Science & Technology*, 38(19), pp.5246–5252.

- Gawlik, 1999. Soil Adsorption Behaviour and Photomineralization By Photocatalytic Membranes Immobilizing Titanium Dioxide of Atrazine and Intermediates. *Global Nest: the Int. J.*, 1, No 1(1), pp.23–32.
- Gaya, U.I. & Abdullah, A.H., 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), pp.1–12.
- Gerischer, H. & Heller, A., 1991. The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(13), pp.5261–5267.
- Gholami, M., Shirzad-Siboni, M., Farzadkia, M., & Yang, J.-K., 2015. Synthesis, characterization, and application of ZnO/TiO₂ nanocomposite for photocatalysis of a herbicide (Bentazon). *Desalination and Water Treatment*, 57(29), pp.13632–13644.
- Gitanjali, D., 2006. Atrazine: A Case Study in the Differences Between Regulations of Endocrine Disrupting Chemicals in the EU and the US. *Temple Journal of Science Technology & Environmental Law*, 25(2), pp.173–190.
- Gkika, E., Tsipi, D., Dasenakis, E., Papaconstantinou, E., & Hiskia, A., 2001. Photolytic decomposition of bentazone by the use of polyoxometallates. *Proceedings of the 7Th Internatioanl Conference on Environmental Science and Technology, Vol C, Posters*, (3), pp.128–135.
- Godeaux, D., 2011. Contamination des eaux de surface et souterraines par les pesticides en Wallonie.
- Godeaux, D., 2014. Contamination des eaux de surface par les pesticides en Wallonie – Etat de la situation en 2013.
- Gogate, P.R., 2008. Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: a review of the current status and the way forward. *Ultrasonics sonochemistry*, 15(1), pp.1–15.
- Gora, A., Toepfer, B., Puddu, V., & Li Puma, G., 2006. Photocatalytic oxidation of herbicides in single-component and multicomponent systems: Reaction kinetics analysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 65(1–2), pp.1–10.
- Guillard, C., Kartheuser, B., & Lacombe, S., 2011. La photocatalyse : dépollution de l' eau ou de l' air et matériaux autonettoyants. *Techniques de l'Ingénieur*, J1270, pp.1–14.
- Guivarch, E., 2004. *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par*

- procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques*, la-Vallée : 2004.
- Guo, Z., Zheng, Z., Zheng, S., Hu, W., & Feng, R., 2005. Effect of various sono-oxidation parameters on the removal of aqueous 2,4-dinitrophenol. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12(6), pp.461–465.
- Hanaor, D.A.H. & Sorrell, C.C., 2011. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46(4), pp.855–874.
- Haque, M.M., Bahnemann, D., & Muneer, M., 2012. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: Mechanisms and Kinetics. *Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: Mechanisms and Kinetics*, 3, pp.294–326.
- Haque, M.M.M. & Muneer, M., 2003. Heterogeneous photocatalysed degradation of a herbicide derivative, isoproturon in aqueous suspension of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management*, 69(2), pp.169–176.
- He, Z., Song, S., Ying, H., Xu, L., & Chen, J., 2007. p-Aminophenol degradation by ozonation combined with sonolysis: operating conditions influence and mechanism. *Ultrasonics sonochemistry*, 14(5), pp.568–74.
- Héquet, V., Gonzalez, C., & Le Cloirec, P., 2001. Photochemical processes for atrazine degradation: Methodological approach. *Water Research*, 35(18), pp.4253–4260.
- Herrmann, J., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), pp.115–129.
- Herrmann, J.M., 2010. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3–4), pp.461–468.
- Hoigné, J., 1998. Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes. In J. Hrubec, ed. *Quality and Treatment of Drinking Water II SE - 5*. The Handbook of Environmental Chemistry. Springer Berlin Heidelberg, pp. 83–141.
- Hoigné, J. & Bader, H., 1983. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I. *Water Research*, 17, pp.173–183.
- Hurum, D.C., Agrios, a G., Gray, K. a, Rajh, T., & Thurnauer, M.C., 2003. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(19), pp.4545–4549.
- Ibhadon, A.O. & Fitzpatrick, P., 2014. Heterogeneous Photocatalysis: Recent

- Advances and Applications. *Catalysts*, 3(3), pp.189–218.
- INERIS, 2007. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: Atrazine (1912-24-9).
- Ismail, A.A., Kandiel, T.A., & Bahnemann, D.W., 2010. Novel (and better?) titania-based photocatalysts: Brookite nanorods and mesoporous structures. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216(2–3), pp.183–193.
- Jadi, L., Phattepur, H., & Gowrishankar, B.S., 2016. Immobilised Nano TiO₂ on glass beads for Photocatalysis of Phenol in packed Bed reactor Lalita. *Research Journal of Chemical and Environmental Sciences*, 4, pp.62–69.
- Jaeger, C.D. & Bard, A.J., 1979. Spin Trapping and Electron Spin Resonance Detection of Radical Intermediates in the Photodecomposition of Water at TiO₂ Particulate Systems. *The Journal of Physical Chemistry*, 83(24), pp.3146–3152.
- Jain, S., Yamgar, R., & Jayaram, R. V., 2009. Photolytic and photocatalytic degradation of atrazine in the presence of activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 148(2–3), pp.342–347.
- Jans, U. & Hoigné, J., 1998. Activated Carbon and Carbon Black Catalyzed Transformation of Aqueous Ozone into OH-Radicals. *Ozone: Science & Engineering*, 20(1), pp.67–90.
- Jenks, W.S., 2013. Photocatalytic Reaction Pathways – Effects of Molecular Structure, Catalyst, and Wavelength. In *Photocatalysis and Water Purification*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 25–51.
- Joseph, C.G., Taufiq-Yap, Y.H., Li Puma, G., Sanmugam, K., & Quek, K.S., 2016. Photocatalytic degradation of cationic dye simulated wastewater using four radiation sources, UVA, UVB, UVC and solar lamp of identical power output. *Desalination and Water Treatment*, 57(17), pp.7976–7987.
- Jung, Y.J., Oh, B.S., Kang, J.W., Page, M. a., Phillips, M.J., & Mariñas, B.J., 2007. Control of disinfection and halogenated disinfection byproducts by the electrochemical process. *Water Science and Technology*, 55(12), pp.213–219.
- Kaptijn, J.P., 1997. The Ecoclear® Process. Results from Full-Scale Installations. *Ozone: Science & Engineering*, 19(4), pp.297–305.
- Kar, R., Gupta, O., Mandol, K., & Bhattacharjee, S., 2012. Performance Study on Photocatalysis of Phenol Solution in a UV Irradiated Reactor. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 4(1), pp.1–4.
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziólek, Ma., & Nawrocki, J., 2003. Catalytic ozonation

- and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46(4), pp.639–669.
- Kesraoui-abdessalem, A., 2010. *Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée*. Universités de Paris-Est et Tunis El Manar.
- Khatamian, M., Hashemian, S., Yavari, A., & Saket, M., 2012. Preparation of metal ion (Fe³⁺ and Ni²⁺) doped TiO₂ nanoparticles supported on ZSM-5 zeolite and investigation of its photocatalytic activity. *Materials Science and Engineering: B*, 177(18), pp.1623–1627.
- Kibanova, D., Cervini-Silva, J., & Destailats, H., 2009. Efficiency of Clay–TiO₂ Nanocomposites on the Photocatalytic Elimination of a Model Hydrophobic Air Pollutant. *Environmental Science & Technology*, 43(5), pp.1500–1506.
- Kidd, H. & Hartley, D., 1991. *The Agrochemicals handbook* 3 rd., Cambridge, United Kingdom: Royal Society of Chemistry.
- Kim, S., Kang, M., & Choung, S., 2005. Preparation of a TiO₂ Film Using a TEOS Binder and its Application to the Photodegradation of Benzene. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 11(3), pp.416–424.
- Kim, S.D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J., & Snyder, S.A., 2007. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, 41(5), pp.1013–1021.
- Klementova, S., Tousova, Z.R., Blaha, L., Kahoun, D., Simek, P., Keltnerova, L., & Zlamal, M., 2015. Photodegradation of Atrazine on TiO₂ — Products Toxicity Assessment. *Open Journal of Applied Sciences*, 5(January), pp.14–21.
- Klementova, S. & Zlamal, M., 2013. Photochemical degradation of triazine herbicides – comparison of homogeneous and heterogeneous photocatalysis. *Photochemical & Photobiological Sciences*, (June 2012), pp.660–663.
- Kuhn, A.T., 1971. Electrolytic decomposition of cyanides, phenols and thiocyanates in effluent streams—a literature review. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 21(2), pp.29–34.
- Lackhoff, M. & Niessner, R., 2002. Photocatalytic atrazine degradation by synthetic minerals, atmospheric aerosols, and soil particles. *Environmental science & technology*, 36(24), pp.5342–7.
- Lapworth, D.J., Baran, N., Stuart, M.E., & Ward, R.S., 2012. Emerging organic

- contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, 163, pp.287–303.
- De Lasa, H., Serrano, B., & Salaces, M., 2005. *Photocatalytic Reaction Engineering*, Boston, MA: Springer US.
- Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A.M., 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93(2), pp.671–698.
- Li, D., Zheng, H., Wang, Q., Wang, X., Jiang, W., Zhang, Z., & Yang, Y., 2014. A novel double-cylindrical-shell photoreactor immobilized with monolayer TiO₂-coated silica gel beads for photocatalytic degradation of Rhodamine B and Methyl Orange in aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 123, pp.130–138.
- Li, H.-Y., Qu, J.-H., Zhao, X., & Liu, H.-J., 2004. Removal of Alachlor from Water by Catalyzed Ozonation in the Presence of Fe²⁺, Mn²⁺, and Humic Substances. *Journal of Environmental Science and Health, Part B-Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 39(5–6), pp.791–803.
- Lin, J.G., Chang, C.N., & Wu, J.R., 1996. Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by ultrasound/H₂O₂ process. *Water Science and Technology*, 33(6), pp.75–81.
- Lipp, P., Sacher, F., & Baldauf, G., 2010. Removal of organic micro-pollutants during drinking water treatment by nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination and Water Treatment*, 13(1–3), pp.226–237.
- Liu, Z.F., Liu, Z.C., Wang, Y., Li, Y.B., Qu, L., E, L., Ya, J., & Huang, P.Y., 2012. Photocatalysis of TiO₂ nanoparticles supported on natural zeolite. *Materials Technology*, 27(3), pp.267–271.
- Loos, R., Carvalho, R., António, D.C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Paracchini, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P., Fick, J., Lindberg, R.H., Schwesig, D., & Gawlik, B.M., 2013. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, 47(17), pp.6475–6487.
- Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., & Bidoglio, G., 2009. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution*, 157(2), pp.561–568.
- Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M., & Gawlik, B.M., 2010. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Research*, 44(14), pp.4115–4126.

- López-Muñoz, M.J., Revilla, A., & Aguado, J., 2013. Heterogeneous photocatalytic degradation of isoproturon in aqueous solution: Experimental design and intermediate products analysis. *Catalysis Today*, 209, pp.99–107.
- Lopez, B., Ollivier, P., Togola, A., Baran, N., & Ghestem, J.P., 2015. Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants. *Science of the Total Environment*, 518–519, pp.562–573.
- Mahalakshmi, M., Arabindoo, B., Palanichamy, M., & Murugesan, V., 2007. Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides. *Journal of hazardous materials*, 143(1–2), pp.240–5.
- Mahamuni, N.N. & Adewuyi, Y.G., 2010. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(6), pp.990–1003.
- Mahmoodi, N.M., Arami, M., Limaee, N.Y., & Gharanjig, K., 2007. Photocatalytic degradation of agricultural N-heterocyclic organic pollutants using immobilized nanoparticles of titania. *Journal of hazardous materials*, 145(1–2), pp.65–71.
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Deshayes, S., Zedek, S., Cren-Olivé, C., Cartiser, N., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., Moillon, R., Chebbo, G., & Rocher, V., 2014. Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, 72, pp.315–330.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., & Gernjak, W., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), pp.1–59.
- Malengreaux, C.M., Douven, S., Poelman, D., Heinrichs, B., & Bartlett, J.R., 2014. An ambient temperature aqueous sol-gel processing of efficient nanocrystalline doped TiO₂-based photocatalysts for the degradation of organic pollutants. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 71(3), pp.557–570.
- Malengreaux, C.M., Timmermans, A., Pirard, S.L., Lambert, S.D., Pirard, J.-P., Poelman, D., & Heinrichs, B., 2012. Optimized deposition of TiO₂ thin films produced by a non-aqueous sol-gel method and quantification of their photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal*, 195–196, pp.347–358.
- Mare, M., Waldner, G., Bauer, R., Jacobs, H., & Broekaert, J.A.C., 1999. Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined

- photocatalysis and ozonation. *Chemosphere*, 38(9), pp.2013–2027.
- Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P. -a., Rodrigo, M. a., & Comninellis, C., 2003. Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(3), p.D79.
- Martínez-Huitle, C.A. & Brillas, E., 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3–4), pp.105–145.
- Mascolo, G., Comparelli, R., Curri, M.L., Lovecchio, G., Lopez, A., & Agostiano, A., 2007. Photocatalytic degradation of methyl red by TiO₂: Comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1–2), pp.130–137.
- Matatov-Meytal, Y.I. & Sheintuch, M., 1998. Catalytic Abatement of Water Pollutants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(2), pp.309–326.
- Matos, J., Laine, J., & Herrmann, J.-M., 2001. Effect of the Type of Activated Carbons on the Photocatalytic Degradation of Aqueous Organic Pollutants by UV-Irradiated Titania. *Journal of Catalysis*, 200(1), pp.10–20.
- Matthews, R.W., 1990. Environment: Photochemical and Photocatalytic Processes. Degradation of Organic Compounds. In E. Pelizzetti & M. . Schiavello, eds. *Photochemical Conversion and storage of Solar Energy*. Dodrecht: Kluwer Academic Publisher, p. 427.
- Matthews, R.W., 1986. Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Water Research*, 20(5), pp.569–578.
- Mckay, D.J. & Wright, J.S., 1998. How Long Can You Make an Oxygen Chain? *Journal of the American Chemical Society*, 120(5), pp.1003–1013.
- McMurray, T.A., Dunlop, P.S.M., & Byrne, J.A., 2006. The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 182(1), pp.43–51.
- Meister, R., 1989. *Farm Chemicals Handbook*, Meister Publishing Company.
- Méndez-Arriaga, F., Maldonado, M.I., Gimenez, J., Esplugas, S., & Malato, S., 2009. Abatement of ibuprofen by solar photocatalysis process: Enhancement and scale up. *Catalysis Today*, 144(1–2), pp.112–116.
- Meng, Y., Huang, X., Wu, Y., Wang, X., & Qian, Y., 2002. Kinetic study and modeling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 117(2),

- pp.307–313.
- Michaud, P.A., Mahe, E., Haenni, W., Perret, A., & Comninellis, C., 2000. Preparation of peroxodisulfuric acid using boron-doped diamond thin film electrodes. *Electrochemical and Solid State Letters*, 3(2), pp.77–79.
- Mills, A., Davies, R.H., & Worsley, D., 1993. Water Purification by Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Society Reviews*, 22(6), pp.417–425.
- Mills, A. & Morris, S., 1993. Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide: a study of the initial kinetics of carbon dioxide photogeneration. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 71(1), pp.75–83.
- Mills, A., Wang, J., & Ollis, D.F., 2006. Kinetics of liquid phase semiconductor photoassisted reactions: Supporting observations for a pseudo-steady-state model. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(29), pp.14386–14390.
- Mir, N.A., Haque, M.M., Khan, A., Muneer, M., & Vijayalakshmi, S., 2013. Photocatalytic degradation of herbicide bentazone in aqueous suspension of TiO₂: mineralization, identification of intermediates and reaction pathways. *Environmental technology*, 35(1–4), pp.407–15.
- Miranda-García, N., Maldonado, M.I., Coronado, J.M., & Malato, S., 2010. Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant. *Catalysis Today*, 151(1–2), pp.107–113.
- Monllor-Satoca, D., Gómez, R., González-Hidalgo, M., & Salvador, P., 2007. The “Direct-Indirect” model: An alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis based on the degree of interaction of dissolved pollutant species with the semiconductor surface. *Catalysis Today*, 129(1–2 SPEC. ISS.), pp.247–255.
- Morales-Roque, J., Carrillo-Cárdenas, M., Jayanthi, N., Cruz, J., & Pandiyan, T., 2009. Theoretical and experimental interpretations of phenol oxidation by the hydroxyl radical. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 910(1–3), pp.74–79.
- Munter, R., 2001. Advanced Oxidation Processes - Current Status and Prospect. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 50(2), pp.59–80.
- Nam, S.-W., Choi, D.-J., Kim, S.-K., Her, N., & Zoh, K.-D., 2014. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 270(January), pp.144–52.
- Nélieu, S., Kerhoas, L., & Einhorn, J., 2000. Degradation of atrazine into

- ammeline by combined ozone/hydrogen peroxide treatment in water. *Environmental Science and Technology*, 34(3), pp.430–437.
- Neyens, E. & Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1–3), pp.33–50.
- Ni, C.H., Chen, J.N., & Yang, P.Y., 2003. Catalytic ozonation of 2-dichlorophenol by metallic ions. *Water Science and Technology*, 47(1), pp.77–82.
- Oh, Y.C. & Jenks, W.S., 2004. Photocatalytic degradation of a cyanuric acid, a recalcitrant species. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162(2–3), pp.323–328.
- Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H., Tanaka, M., & Itaya, A., 1985. Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂ Powder. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 58(7), pp.2015–2022.
- Oller, I., Gernjak, W., Maldonado, M.I., Pérez-Estrada, L.A., Sánchez-Pérez, J.A., & Malato, S., 2006. Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. *Journal of Hazardous Materials*, 138(3), pp.507–517.
- Orton, F., Lutz, I., Kloas, W., & Routledge, E.J., 2009. Endocrine disrupting effects of herbicides and pentachlorophenol: In vitro and in vivo evidence. *Environmental Science and Technology*, 43(6), pp.2144–2150.
- Parent, Y., Blake, D., Magrini-Bair, K., Lyons, C., Turchi, C., Watt, A., Wolfrum, E., & Prairie, M., 1996. Solar photocatalytic processes for the purification of water: State of development and barriers to commercialization. *Solar Energy*, 56(5), pp.429–437.
- Parra, S., Elena Stanca, S., Guasaquillo, I., & Ravindranathan Thampi, K., 2004. Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(2), pp.107–116.
- Parra, S., Olivero, J., & Pulgarin, C., 2002. Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36(1), pp.75–85.
- Parsons, S., 2004. *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. Alliance House, ed., Londres: IWA Publishing.
- Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., Carlin, V., Tosato, M.L., Pramauro, E., & Zerbini, O., 1990. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environmental Science & Technology*, 24(10), pp.1559–

- 1565.
- Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., Zerbini, O., & Borgarello, E., 1989. Photocatalytic degradation of bentazon by TiO₂ particles. *Chemosphere*, 18(7–8), pp.1437–1445.
- Pereira, V.J., Galinha, J., Barreto Crespo, M.T., Matos, C.T., & Crespo, J.G., 2012. Integration of nanofiltration, UV photolysis, and advanced oxidation processes for the removal of hormones from surface water sources. *Separation and Purification Technology*, 95, pp.89–96.
- Peternel, I., Koprivanac, N., & Kusic, H., 2006. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. *Water research*, 40(3), pp.525–32.
- Peyton, G.R. & Glaze, W.H., 1988. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone. *Environmental science & technology*, 22(7), pp.761–7.
- Phanikrishna Sharma, M. V., Durga Kumari, V., & Subrahmanyam, M., 2008. Photocatalytic degradation of isoproturon herbicide over TiO₂/Al-MCM-41 composite systems using solar light. *Chemosphere*, 72(4), pp.644–651.
- Philippopoulos, C.J. & Nikolaki, M.D., Photocatalytic Processes on the Oxidation of Organic Compounds in Water. In *New Trends in Technologies*.
- Piera, E., Calpe, J.C., Brillas, E., Domènech, X., & Peral, J., 2000. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO₂/UVA/O₃ and Fe(II)/UVA/O₃ systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27(3), pp.169–177.
- Pignatello, J.J., 1992. Dark and Photoassisted Fe³⁺ Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environmental science & technology*, 26(5), pp.944–951.
- Pignatello, J.J., Oliveros, E., & MacKay, A., 2006. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), pp.1–84.
- Pincus, G. & Enzmann, E. V., 1935. the Comparative Behavior of Mammalian Eggs in Vivo and in Vitro : I. the Activation of Ovarian Eggs. *The Journal of experimental medicine*, 62(5), pp.665–75.
- Piscopo, A., Robert, D., & Weber, J.V., 2001. Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 35(2), pp.117–124.
- Pourata, R., Khataee, A.R., Aber, S., & Daneshvar, N., 2009. Removal of the herbicide Bentazon from contaminated water in the presence of synthesized

- nanocrystalline TiO₂ powders under irradiation of UV-C light. *Desalination*, 249(1), pp.301–307.
- Poyatos, J.M., Muñio, M.M., Almecija, M.C., Torres, J.C., Hontoria, E., & Osorio, F., 2010. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. *Water, Air, and Soil Pollution*, 205(1–4), pp.187–204.
- Qamar, M. & Muneer, M., 2005. Comparative photocatalytic study of two selected pesticide derivatives, indole-3-acetic acid and indole-3-butyric acid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of hazardous materials*, 120(1–3), pp.219–27.
- Qamar, M., Muneer, M., & Bahnemann, D., 2006. Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management*, 80(2), pp.99–106.
- Rabindranathan, S., Devipriya, S., & Yesodharan, S., 2003. Photocatalytic degradation of phosphamidon on semiconductor oxides. *Journal of Hazardous Materials*, 102(2–3), pp.217–229.
- Rahman, M.A. & Muneer, M., 2005. Heterogeneous photocatalytic degradation of picloram, dicamba, and floumeturon in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, 40(2), pp.247–267.
- Ramade, F., 2012. *Elements d'écologie - Ecologie appliquée 7e éd.*, Paris: Dunod.
- Rehorek, A., Tauber, M., & Gübitz, G., 2004. Application of power ultrasound for azo dye degradation. *Ultrasonics sonochemistry*, 11(3–4), pp.177–82.
- Rengifo-Herrera, J.A., Rincón, A.G., & Pulgarin, C., 2013. Waterbone Escherichia coli Inactivation by TiO₂ Photoassisted Processes: a brief Overview. In P. Pichat, ed. *Photocatalysis and Water Purification*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 205–309.
- De Ridder, D.J., McConville, M., Verliefde, a. R.D., van der Aa, L.T.J., Heijman, S.G.J., Verberk, J.Q.J.C., Rietveld, L.C., & van Dijk, J.C., 2009. Development of a predictive model to determine micropollutant removal using granular activated carbon. *Drinking Water Engineering and Science*, 2(2), pp.57–62.
- Rigg, T., Taylor, W., & Weiss, J., 1954. The rate constant of the reaction between hydrogen peroxide and ferrous ions. *The Journal of Chemical Physics*, 22(4), pp.575–577.

- Rigobello, E.S., Dantas, A.D.B., Di Bernardo, L., & Vieira, E.M., 2013. Removal of diclofenac by conventional drinking water treatment processes and granular activated carbon filtration. *Chemosphere*, 92(2), pp.184–191.
- RIWA, 2011. Rapport annuel 2011 Meuse. La qualité des eaux de la Meuse en 2011.
- RIWA, 2012. Rapport annuel 2012 Meuse. La qualité des eaux de la Meuse en 2012.
- Robert, D., Piscopo, A., Heintz, O., & Weber, J.V., 1999. Photocatalytic detoxification with TiO₂ supported on glass-fibre by using artificial and natural light. *Catalysis Today*, 54(2–3), pp.291–296.
- Saien, J. & Khezrianjoo, S., 2008. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: Optimization, kinetics and toxicity studies. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2–3), pp.269–276.
- Sakthivel, S., Shankar, M. V., Palanichamy, M., Arabindoo, B., & Murugesan, V., 2002. Photocatalytic decomposition of leather dye. Comparative study of TiO₂ supported on alumina and glass beads. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148(1–3), pp.153–159.
- Sánchez, L., Peral, J., & Domènech, X., 1998. Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 19(1), pp.59–65.
- Sanderson, J.T., Seinen, W., Giesy, J.P., & van den Berg, M., 2000. 2-Chloro-s-triazine herbicides induce aromatase (CYP19) activity in H295R human adrenocortical carcinoma cells: a novel mechanism for estrogenicity? *Toxicological sciences: an official journal of the Society of Toxicology*, 54(1), pp.121–127.
- Schaller, V., 1996. *Oxydation électrochimique du phénol sur des électrodes du type métal support/dépôt conducteur*. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Schriks, M., Heringa, M.B., van der Kooi, M.M.E., de Voogt, P., & van Wezel, A.P., 2010. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Research*, 44(2), pp.461–476.
- Seck, E.I., Doña-Rodríguez, J.M., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O.M., Araña, J., & Pérez-Peña, J., 2012. Photocatalytical removal of bentazon using commercial and sol-gel synthesized nanocrystalline TiO₂: Operational parameters optimization and toxicity studies. *Chemical Engineering Journal*, 203, pp.52–62.
- Selvam, K., Muruganandham, M., Muthuvel, I., & Swaminathan, M., 2007. The

- influence of inorganic oxidants and metal ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol. *Chemical Engineering Journal*, 128(1), pp.51–57.
- Serrano, K., Michaud, P.A., Comninellis, C., & Savall, A., 2002. Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes. *Electrochimica Acta*, 48(4), pp.431–436.
- Shemer, H. & Narkis, N., 2005. Trihalomethanes aqueous solutions sono-oxidation. *Water Research*, 39(12), pp.2704–2710.
- Shifu, C. & Gengyu, C., 2005. Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst TiO₂·SiO₂/beads by sunlight. *Solar Energy*, 79(1), pp.1–9.
- Singh, H.K., Muneer, M., & Bahnemann, D., 2003. Photocatalysed degradation of a herbicide derivative, bromacil, in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Photochemical & photobiological sciences : Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology*, 2(2), pp.151–156.
- Singh, H.K., Saquib, M., Haque, M.M., Muneer, M., & Bahnemann, D.W., 2007. Titanium dioxide mediated photocatalysed degradation of phenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, in aqueous suspensions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 264(1–2), pp.66–72.
- Sivaiah, M. & Majumder, S.K., 2013. Hydrodynamics and mixing characteristics in an ejector-induced downflow slurry bubble column (EIDSBC). *Chemical Engineering Journal*, 225, pp.720–733.
- Song, S., Xu, X., Xu, L., He, Z., Ying, H., Chen, J., & Yan, B., 2008. Mineralization of CI Reactive Yellow 145 in Aqueous Solution by Ultraviolet-Enhanced Ozonation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(5), pp.1386–1391.
- Sørensen, S.R., Bending, G.D., Jacobsen, C.S., Walker, A., & Aamand, J., 2003. Microbial degradation of isoproturon and related phenylurea herbicides in and below agricultural fields. *FEMS Microbiology Ecology*, 45(1), pp.1–11.
- Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Henderson, A.K., & Reissman, D.B., 2004. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Science of the Total Environment*, 329(1–3), pp.99–113.
- Striolo, P., 1992. *Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température: Procédé W.P.O.* Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.

- Subramanian, M. & Kannan, A., 2010. Photocatalytic degradation of phenol in a rotating annular reactor. *Chemical Engineering Science*, 65(9), pp.2727–2740.
- Tada, H. & Tanaka, M., 1997. Dependence of TiO₂ photocatalytic activity upon its film thickness. *Langmuir*, 13(21), pp.360–364.
- Takeda, N., Iwata, N., Torimoto, T., & Yoneyama, H., 1998. Influence of carbon black as an adsorbent used in TiO₂ photocatalyst films on photodegradation behaviors of propylamide. *Journal of Catalysis*, 177(2), pp.240–246.
- Tanaka, K., Abe, K., & Hisanaga, T., 1996. Photocatalytic water treatment on immobilized TiO₂ combined with ozonation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 101(1), pp.85–87.
- Termtanun, M., 2013. *Photocatalytic degradation of pesticides using TiO₂ nanoparticles*. The University of Nottingham.
- Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., & Zulei-Seibert, N., 2002. Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environmental Science & Technology*, 36(17), pp.3855–3863.
- Terzian, R. & Serpone, N., 1995. Heterogeneous photocatalyzed oxidation of creosote components: mineralization of xylenols by illuminated TiO₂ in oxygenated aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 89(2), pp.163–175.
- Tezcanli-Güyer, G. & Ince, N.H., 2004. Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: A case study with textile dyes. *Ultrasonics*, 42(1–9), pp.603–609.
- Thomas, S., Alatrache, A., Pons, M.N., & Zahraa, O., 2014. Degradation of the herbicide isoproturon by a photocatalytic process. *Comptes Rendus Chimie*, 17(7), pp.824–831.
- Tixier, C., Bogaerts, P., Sancelme, M., Bonnemoy, F., Twagilimana, L., Cuer, A., Bohatier, J., & Veschambre, H., 2000. Fungal biodegradation of a phenylurea herbicide, diuron: Structure and toxicity of metabolites. *Pest Management Science*, 56(5), pp.455–462.
- Tixier, C., Sancelme, M., Aït-Aïssa, S., Widehem, P., Bonnemoy, F., Cuer, A., Truffaut, N., & Veschambre, H., 2002. Biotransformation of phenylurea herbicides by a soil bacterial strain, *Arthrobacter* sp. N2: Structure, ecotoxicity and fate of diuron metabolite with soil fungi. *Chemosphere*, 46(4), pp.519–526.
- Tseng, D.-H., Juang, L.-C., & Huang, H.-H., 2012. Effect of Oxygen and

- Hydrogen Peroxide on the Photocatalytic Degradation of Monochlorobenzene in Aqueous Suspension. *International Journal of Photoenergy*, 2012(2), pp.1–9.
- Tsumura, T., Kojitani, N., Umemura, H., Toyoda, M., & Inagaki, M., 2002. Composites between photoactive anatase-type TiO₂ and adsorptive carbon. *Applied Surface Science*, 196(1–4), pp.429–436.
- Turchi, C. & Ollis, D.F., 1990. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, 122(1), pp.178–192.
- UE, 2005a. Substance data Sheet for priority substance N°19: Isoproturon, CAS-N°34123-59-6. In *Environmental Quality Standards*. p. 9.
- UE, 2005b. Substance data sheet for priority substance N°3: Atrazine, CAS-N°1912-24-9. In *Environmental Quality Standards*. p. 21.
- US-EPA, 1994. Registration Eligibility Decision (RED) - Bentazone.
- Velasco, L.F., Parra, J.B., & Ania, C.O., 2010. Role of activated carbon features on the photocatalytic degradation of phenol. *Applied Surface Science*, 256(17), pp.5254–5258.
- Verliefde, A., 2008. *Rejection of organic micropollutants by high pressure membranes (NF/RO)*.
- Verliefde, A., Cornelissen, E., Amy, G., Van der Bruggen, B., & van Dijk, H., 2007. Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration. *Environmental Pollution*, 146(1), pp.281–289.
- Verma, A., Prakash, N.T., & Toor, A.P., 2014. An efficient TiO₂ coated immobilized system for the degradation studies of herbicide isoproturon: Durability studies. *Chemosphere*, 109, pp.7–13.
- Verma, A., Prakash, N.T., & Toor, A.P., 2013. Photocatalytic degradation of herbicide isoproturon in TiO₂ Aqueous Suspensions: Study of Reaction Intermediates and Degradation Pathways. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33(2), pp.402–409.
- Vermeulen, N.M.J., Apostolides, Z., Potgieter, D.J.J., Nel, P.C., & Smit, N.S.H., 1982. Separation of atrazine and some of its degradation products by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 240(1), pp.247–253.
- Walling, C., 1975. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8(4), pp.125–131.

- Walling, C. & Goosen, A., 1973. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. *Journal of the American Chemical Society*, 95(9), pp.2987–2991.
- Walling, C. & Weil, T., 1974. The ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide in perchloric acid solution. *International Journal of Chemical Kinetics*, 6(4), pp.507–516.
- Wang, J.L. & Xu, L.J., 2012. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(3), pp.251–325.
- Wang, T., Wang, J., & Jin, Y., 2007. Slurry reactors for gas-to-liquid processes: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(18), pp.5824–5847.
- Wang, X., Liu, Y., Hu, Z., Chen, Y., Liu, W., & Zhao, G., 2009. Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano-TiO₂ immobilized on activated carbons of different porosities. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3), pp.1061–1067.
- Wang, Z., Teramura, K., Hosokawa, S., & Tanaka, T., 2015. Photocatalytic conversion of CO₂ in water over Ag-modified La₂Ti₂O₇. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, pp.241–247.
- Wei, L., Shifu, C., Wei, Z., & Sujuan, Z., 2009. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), pp.154–160.
- WHO, 2011. Atrazine and Its Metabolites in Drinking-water. *Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*.
- WHO, 2004. Bentazone in Drinking-water. In *Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*.
- WHO, 2010. Chemical fact sheets. *Guidelines for Drinking Water Quality*, (Chapter 1), pp.296–461.
- WHO, 2003. Isoproturon in Drinking-water. In *Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*.
- Worthing, C.R., 1991. *The pesticide manual* 9 th ed., Farnam: British Crop Protection Council.
- Wu, C.-H., Kuo, C.-Y., & Chang, C.-L., 2008. Homogeneous catalytic ozonation of C.I. Reactive Red 2 by metallic ions in a bubble column reactor. *Journal of hazardous materials*, 154(1–3), pp.748–55.
- Wu, R.-J., Chen, C.-C., Chen, M.-H., & Lu, C.-S., 2009. Titanium dioxide-

- mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos: parameter study and reaction pathways. *Journal of hazardous materials*, 162(2–3), pp.945–53.
- Xekoukoulotakis, N.P., Xinidis, N., Chroni, M., Mantzavinos, D., Venieri, D., Hapeshi, E., & Fatta-Kassinos, D., 2010. UV-A/TiO₂ photocatalytic decomposition of erythromycin in water: Factors affecting mineralization and antibiotic activity. *Catalysis Today*, 151(1–2), pp.29–33.
- Xu, L., Zang, H., Zhang, Q., Chen, Y., Wei, Y., Yan, J., & Zhao, Y., 2013. Photocatalytic degradation of atrazine by H₃PW₁₂O₄₀/Ag-TiO₂: Kinetics, mechanism and degradation pathways. *Chemical Engineering Journal*, 232, pp.174–182.
- Yu, H., Song, L., Hao, Y., Lu, N., Quan, X., Chen, S., Zhang, Y., & Feng, Y., 2016. Fabrication of pilot-scale photocatalytic disinfection device by installing TiO₂ coated helical support into UV annular reactor for strengthening sterilization. *Chemical Engineering Journal*, 283, pp.1506–1513.
- Zahraa, O., Sauvanaud, L., Hamard, G., & Bouchy, M., 2003. Kinetics of atrazine degradation by photocatalytic process in aqueous solution. *International Journal of Photoenergy*, 5(2), pp.87–93.
- Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J.-F., 2009. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, 22(4), p.535.
- Zhu, X., Tong, M., Shi, S., Zhao, H., & Ni, J., 2008. Essential explanation of the strong mineralization performance of boron-doped diamond electrodes. *Environmental Science and Technology*, 42(13), pp.4914–4920.
- Zhu, X., Yuan, C., Bao, Y., Yang, J., & Wu, Y., 2005. Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben on TiO₂ particles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 229(1–2), pp.95–105.

Annexe A Liste de polluants organiques présents dans les eaux de surface de l'UE

Chemical	CAS No.	RL [ng/L]	Freq [%]	Max [ng/L]	Average [ng/L]	Med [ng/L]	Per90 [ng/L]	Limit [ng/L]
<i>Negative mode (method 1)</i>								
4-Nitrophenol	100-02-7	1	97	3471	99	16	95	100
2,4-Dinitrophenol	51-28-5	1	86	174	18	10	40	100
Bentazone	25057-89-0	1	69	250	14	4	31	100
2,4-D (Dichlorophenoxyacetic acid)	94-75-7	1	52	1221	22	3	35	100
Ketoprofen	22071-15-4	3	14	239	10	0	17	100
Naproxen	22204-53-1	1	69	2027	38	4	47	100
Bezafibrate	41859-67-0	1	55	1235	32	4	56	100
Mecoprop	7085-19-0	1	43	194	15	0	54	100
Ibuprofen	15687-27-1	1	62	31,323	395	6	220	200
Diclofenac	15307-86-5	1	83	247	17	5	43	100
Gemfibrozil	25812-30-0	1	35	970	29	0	17	100
Perfluorinated acids								
PFHxA; perfluorohexanoate	68259-11-0	1	39	109	4	0	12	30
PFHpA; perfluoroheptanoate	375-85-9	1	64	27	1	1	3	30
PFOA; perfluorooctanoate	335-67-1	1	97	174	12	3	26	30
PFNA; perfluorononanoate	375-95-1	1	70	57	2	1	3	30
PFOS; perfluorooctansulfonate	EDF-508	1	94	1371	39	6	73	30
PFDA; perfluorodecanoate	335-76-2	1	40	7	1	0	1	30
PFUnA; perfluoroundecanoate	2058-94-8	1	26	3	0	0	1	30
<i>Positive mode (method 2)</i>								
Caffeine	58-08-2	1	95	39,813	963	72	542	1000
1H-Benzotriazole	95-14-7	1	94	7997	493	226	1225	1000
1-Methyl-1H-benzotriazole (tolyltr.)	13351-73-0	1	81	19,396	617	140	1209	1000
Atrazine-desethyl	6190-65-4	1	48	80	7	0	21	100
Sulfamethoxazole	723-46-6	1	75	4072	76	15	104	100
Terbutylazine-desethyl	30125-63-4	1	69	76	10	4	24	100
Simazine	122-34-9	1	26	169	10	0	34	1000
Carbamazepine	298-46-4	1	95	11,561	248	75	308	100
Atrazine	1912-24-9	1	68	46	3	1	6	600
Isoproturon	34123-59-6	1	70	1959	52	4	86	300
Diuron	330-54-1	1	70	864	41	10	115	200
Terbutylazine	5915-41-3	1	65	124	9	2	29	100
<i>Phenolic compounds (method 3)</i>								
Bisphenol A	80-05-7	5	34	323	25	0	64	100
Nonylphenoxyacetic acid NPE ₇ C	3115-49-9	2	97	7491	553	233	987	1000
Nonylphenol	84852-15-3	50	29	4489	134	0	268	300
tert-Octylphenol	140-66-9	10	9	557	13	0	0	100
<i>Steroid estrogens</i>								
Estrone	53-16-7	2	16	81	4	0	10	10
17β-Estradiol	50-28-2	5	0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
17α-Ethinylestradiol	57-63-6	5	0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Figure 99 : Répertoire de polluants organique établis sur base d'une prospection des eaux de rivières à travers l'Union Européenne (Loos *et al.* (2009))

Annexe B Liste de polluants organiques présents dans les eaux souterraines de l'UE

Chemical	LOD [ng/L]	Freq [%]	max [ng/L]	Average [ng/L]	med [ng/L]	Per90 [ng/L]
DEET	0.4	83.5	454	9	1	9
Caffeine	1.0	82.9	189	13	4	32
PFOA	0.4	65.9	39	3	1	6
Atrazine	0.4	56.1	253	8	1	24
Desethylatrazine (DEA)	0.4	54.9	487	17	1	50
1H-Benzotriazole	1.0	53.0	1032	24	1	40
Methylbenzotriazole	1.0	51.8	516	20	4	42
Desethylterbutylazine (DET)	0.4	49.4	266	7	0	12
PFOS	0.4	48.2	135	4	0	11
Simazine	0.5	43.3	127	7	0	17
Carbamazepine	0.5	42.1	390	12	0	20
NPE1C	0.5	41.5	11 316	263	0	127
Bisphenol A	1.0	39.6	2299	79	0	73
PFHxS	0.4	34.8	19	1	0	5
Terbutylazine	0.3	33.5	716	6	0	2
Bentazone	0.4	31.7	10 550	116	0	15
Propazine	0.3	31.7	25	1	0	2
PFHpA	0.4	29.9	21	1	0	1
2,4-Dinitrophenol	1.0	29.3	122	4	0	6
Diuron	0.3	28.7	279	3	0	3
Sulfamethoxazole	0.5	24.4	38	2	0	4
PFDA	0.4	23.8	11	0	0	1
tert-Octylphenol (OP)	0.4	23.2	41	1	0	2
Metolachlor	0.3	20.7	209	2	0	2
Nitrophenol	4.0	20.1	152	4	0	8
Isoproturon	0.2	20.1	22	0	0	0
Hexazinone	0.3	17.7	589	4	0	1
Chloridazon-desphenyl	50	16.5	13 000	176.9	0	217
PFBS	0.3	15.2	25	0	0	1
PFNA	0.4	15.2	10	0	0	0
Mecoprop	0.2	13.4	785	7	0	1
N,N'-Dimethylsulfamid (DMS)	50	11.6	52 000	332	0	50
Nonylphenol (NP)	30.0	11.0	3850	83	0	39
Ketoprofen	1.0	10.4	2886	26	0	2
Diazinon	0.3	9.1	1	0	0	0
MCPA	0.1	7.9	36	0	0	0
Chlortoluron	0.3	7.9	91	1	0	0
Ibuprofen	0.2	6.7	395	3	0	0
Chloridazon-methyl-desphenyl	50	6.1	1200	19.1	0	0
Methabenzthiazuron	0.3	5.5	104	1	0	0
Dichlorprop	0.1	4.9	3199	36	0	0
Diclofenac	0.2	4.9	24	0	0	0
Alachlor	0.3	4.9	27	0	0	0
2,4-D	0.1	3.7	12	0	0	0
2,4,5-T	0.2	3.7	3	0	0	0
Linuron	0.3	2.4	293	2	0	0
Triclosan	2.0	1.8	9	0	0	0
Estrone	1.0	0.6	4	0	0	0

Number of samples, 164; LOD = limit of detection; freq = frequency of detection [%]; max = maximum concentration; med = median concentration; Per90 = 90th percentile [%]; priority compounds of the WFD in blue. In green: Pesticide metabolites analysed by IWW Water centre (Germany). (For interpretation of the references to colour in this Table legend, the reader is referred to the web version of this article). Not included are Naproxen, Propanil, Fenarimol, Bezafibrate, Gemfibrozil, PFHxA, PFUnA, Metoxuron, Carbaryl, and Molinate which were not detected.

Figure 100 : Répertoire de polluants organiques établis sur base d'une prospection des eaux souterraines à travers l'Union Européenne (Loos *et al.* (2010))

Annexe C **Mémo de l'étude menée sur la Meuse par le laboratoire « Het laboratorium »**

Cet article a été écrit par des membres scientifiques de la société « Het Waterlaboratorium » qui est un laboratoire agréé travaillant dans l'analyse de la qualité de l'eau. Cette dernière a été sollicitée par la « RIWA–Meuse » (River Water) qui est une coopérative internationale de compagnies distributrices d'eau potable provenant de la Meuse.

Globalement, l'ouvrage discute de micropolluants organiques dont la présence au sein de la Meuse pourrait remettre en cause l'utilisation de celle-ci comme source d'eau potable. Etant donné la diversité des rejets, un nombre assez important de polluants se retrouve dans ce fleuve, ce qui rend impossible le traitement de la globalité des composés préoccupants. Ainsi, pour sélectionner quelques produits dont l'impact est majeur, une méthodologie a été développée afin d'obtenir une liste de composés « pertinents » classés par priorité (voir figure 101).

Dans son fonctionnement, la première partie consiste à répertorié l'ensemble des composés se trouvant dans le cours d'eau étudié. Par après, un premier tri a lieu par l'intermédiaire d'un algorithme qui classe les micropolluants en trois catégories :

1. les micropolluants non-pertinents ;
2. les micropolluants potentiellement pertinents ;
3. les micropolluants pertinents ;

Cet algorithme peut être schématisé comme suit :

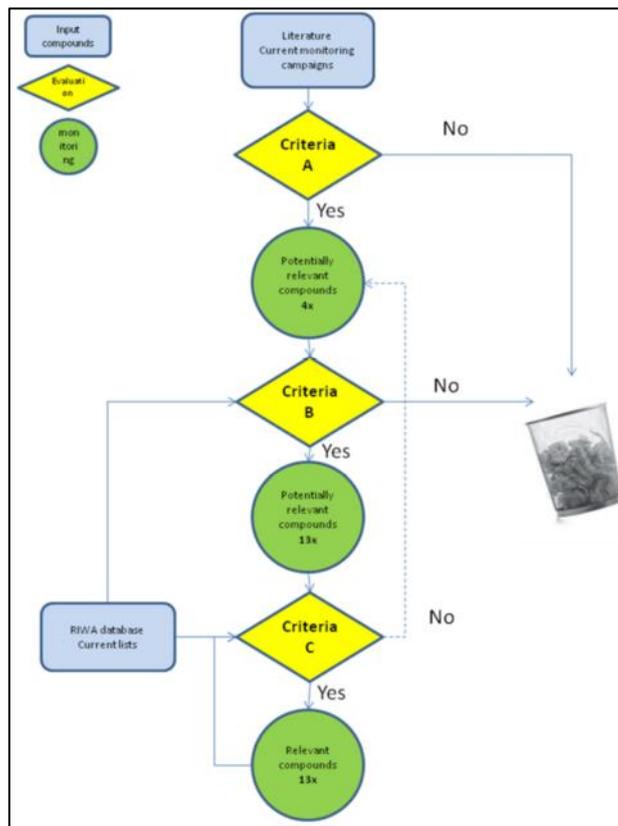


Figure 101 : Algorithme de sélection

C.1 Critères de sélection

Pour passer du stade de composé « non-pertinent » à celui de « potentiellement pertinent », un premier critère doit être respecté, le critère A :

- la concentration de la substance présente au sein de la Meuse doit être largement supérieure à la valeur établie par le mémorandum DMR²¹ ;
- une croissance de la concentration est prévue de par l'expansion de la source ;
- la substance présente des propriétés indésirables pour la production d'eau potable ;

²¹ Le mémorandum Danube, Meuse et Rhine est un écrit né de la volonté d'organisations soucieuses de la qualité de l'eau pour compenser les lacunes de la législation européenne en matière de qualité des eaux.

- la substance peut être quantifiée/suivie avec une technique de mesure dont le coût est abordable ;

L'ensemble des composés répondant aux points ci-dessus, sont alors promus au titre de composés « potentiellement pertinents ». Suite à ce classement, une étude et un suivi plus approfondis de ces micropolluants sont menés. Il est ainsi demandé à tous les acteurs participants au projet de suivre 4 fois par an les concentrations de ces micropolluants à différents points de prélèvement et à diverses stations de monitoring.

Le critère B, quant à lui, se focalise de manière succincte sur l'aspect toxicologique, biodégradabilité, olfactif/goût et la perception du public afin de pousser le suivi des polluants jusqu'à 13 analyses par an.

Le critère B se résume ainsi en quelques points qui sont :

- la substance doit être au moins détectée à deux stations de monitoring de la RIWA Meuse ;
- la substance est difficile à éliminer par l'intermédiaire de traitements basiques comme les traitements physiques (filtration, coagulation) et de désinfections (la chloration, l'ozone ou les UV) ;
- la substance présente des propriétés indésirables en vue de la production d'eau potable ;
- le quotient de référence²² « BQ », si l'information est disponible, est supérieur à 0,1 ;
- la substance présente un seuil de perception olfactif et gustatif bas ;
- la substance est considérée comme dangereuse par les consommateurs (perception des consommateurs).

Enfin, le critère C a pour rôle d'établir la liste de micropolluants dénommés dès lors comme « pertinents ». Elle se base sur les critères suivants :

- la substance est très difficilement éliminable par des traitements basiques ;
- la substance a été observée à au moins deux stations de monitoring de la RIWA Meuse ou durant les prélèvements effectués durant la période 2005-2010 ;
- la concentration en micropolluant a dépassé la valeur établie par le mémorandum DMR au sein d'au moins deux stations d'épuration ou au moins une fois durant la période 2005-2010 aux divers points de prélèvement ;

²² Le quotient de référence « BQ » (Benchmark quotient) est un indicateur de toxicité qui sera explicité par après.

- la concentration a dépassé la valeur cible DMR au moins une fois durant la période après 2008 ;
- le score total obtenu par le système de priorisation (décrit par après) doit être supérieur à 9 ;
- si le BQ du composé est supérieur à 1, les tirets 1,3 et 4 peuvent être négligés.

C.2 Priorisation

On remarque que le critère C fait appel à une méthodologie de priorisation des composés « pertinents » pour définir les composés dont l'impact sur l'eau doit être prioritairement pris en compte.

Cette méthode repose sur l'évaluation de critères/propriétés des micropolluants leur permettant d'acquérir des points sur base de :

- l'efficacité de l'élimination par un traitement de l'eau ;
- la toxicité ;
- le seuil olfactif et gustatif ;
- la perception du public ;

C.2.1.Élimination par un traitement

La facilité d'élimination par un traitement discute des propriétés qui influence l'efficacité d'un traitement afin d'attribuer des points. Dans ce travail, les propriétés visées sont la polarité, la volatilité et l'élimination par un traitement PAC²³.

Les deux premières propriétés sont évaluées via le programme EPI Suite 4.1 (Estimation Program Interface développé par EPA's Office of Pollution Prevention Toxics and Syracuse Research Corporation (SRC)) spécialement créé pour estimer les propriétés physiques/chimiques sur base de la connaissance de la structure atomique de la molécule cible. Ce programme est, en effet, indispensable étant donné le manque de données concernant les micropolluants émergents.

Pour la mesure de la polarité, le programme se base sur l'estimation du log K_{OW} . Celui-ci permet de donner une idée du caractère hydrophile ou hydrophobe d'une molécule. Il est obtenu en comparant la solubilité du polluant dans l'eau (polaire) avec celle de l'octanol (apolaire) :

$$\log K_{OW} = \log \left(\frac{C_{OCT}}{C_{EAU}} \right) \quad (C.1)$$

²³ Powdered Activated Carbon est un traitement qui consiste à coupler un traitement biologique conventionnel (aérobie, anaérobie) avec du charbon actif chargé d'agir comme « tampon », c'est-à-dire, comme adsorbant permettant de neutraliser les agents organiques toxiques.

avec :

- $\log K_{OW}$, mesure de la solubilité différentielle ;
- C_{OCT} et C_{EAU} , respectivement la solubilité du composé dans l'octanol et l'eau.

Ainsi, si :

- $\log K_{OW} < 0$; 3 points sont attribués à la substance étudiée ;
- $\log K_{OW} > 0 - 3$; 2 points sont attribués ;
- $\log K_{OW} > 3 - 6$; 1 point est attribués ;
- $\log K_{OW} > 6$; aucun point n'est attribué ;

Du côté de la volatilité, elle est obtenue par l'acquisition des pressions de vapeur saturante (VP en mmHg et à 20 °C) :

- si $VP < 17,5$ (VP de l'eau) ; 3 points sont attribués ;
- si $VP > 17,5 - 35$; 2 points sont attribués ;
- si $VP > 35 - 52,5$; 1 point est attribué ;
- si $VP > 52,5$; aucun point n'est attribué ;

Enfin pour la mesure de la biodégradabilité, un modèle de biodégradation implémenté dans le module BioWIN3 de EPI suite permet d'en obtenir une estimation :

- si l'évaluation BioWIN3 $< 2,25$ (quelques mois à l'éternité) ; 3 points sont accordés ;
- si l'évaluation BioWIN3 $< 3,25 - 2,25$ (quelques semaines à quelques mois) ; 2 points sont accordés ;
- si l'évaluation BioWIN3 $< 4,75 - 3,25$ (quelques jours à quelques semaines) ; 1 point est accordé ;
- si l'évaluation BioWIN3 $< 5 - 4,75$ (quelques heures à quelques jours) ; aucun point n'est accordé ;

C.2.2.Toxicologie

Comme il a été précédemment cité, la caractéristique toxique d'un micropolluant est établie sur base du calcul d'un quotient de référence « BQ » décrit dans le travail de Schriks *et al.* (2010). Cet indicateur caractérise si le micropolluant est présent à des concentrations excessives/dangereuses pour la santé.

Pour le déterminer, il suffit d'appliquer le calcul suivant :

$$BQ = \frac{C_{max}}{pGLV} \quad (C.2)$$

avec :

- C_{\max} , la concentration maximum en polluant mesurée dans la source ;
- pGLV (provisional water guideline value) = $(TDI \times 70 \text{ kg (poids adulte)} \times 0,1) / (2 \text{ L/jour})$;
- TDI (Tolerable Daily Intake), la quantité journalière en substance tolérée par l'organisme ($\mu\text{g/kg/jour}$) ;

Cette formule se base sur la connaissance du TDI disponible dans la littérature pour certains composés connus. Dans le cas où, malheureusement, ces données sont indisponibles, le document propose d'utiliser le TTC (Treshold of Toxicological Concern) pour palier à la méconnaissance du TDI. Comme son nom l'indique, le TTC repose sur un seuil en dessous duquel aucun effet sur la santé n'est à appréhender.

Au niveau du système de points, si :

- $BQ > 1$; 18 points sont attribués à la substance ;
- $0,1 < BQ < 1$; 12 points sont attribués à la substance ;
- $0,01 < BQ < 0,1$; 6 points sont attribués ;
- $BQ < 0,01$; aucun point n'est attribué ;

C.2.3. Seuil olfactif/gustatif

Ce critère de priorisation ne constitue pas dans notre cas une caractéristique nécessaire. Néanmoins, à titre indicatif, il est intéressant de savoir que 3 points sont accordés aux substances pour lesquelles la concentration C_{\max} se trouve au-dessus du seuil de détection humain.

C.2.4. Perception du public

A nouveau, la perception du public joue un rôle mineur dans le choix de nos molécules cibles. Dans le cadre de la potabilisation de la Meuse, ce critère ne peut cependant être mis de côté. Si les substances appartiennent au domaine pharmaceutique, à la catégorie des pesticides ou à celle des perturbateurs endocriniens, 3 points sont comptabilisés pour ces substances.

C.3 Sélection des micropolluants « pertinents »

Grâce à l'application de toute la procédure venant d'être explicitée, il est dès lors possible d'obtenir une liste de composés considérés comme « pertinents » et qui sont classés par ordre de priorité. Dans le contexte de la potabilisation des eaux de la Meuse, cette méthodologie a permis de créer la liste de substances « pertinentes » reprises dans le tableau 67 ci-après.

Tableau 67 : Liste de substances « pertinentes » classé selon les critères de priorisation

#	Compounds	CAS #	Use	Total points
1	Benzo(a)pyrene	50-32-8	PAK	24
2	Diuron	330-54-1	Pesticide	22
3	MCPA	94-74-6	Pesticide	21
4	DIPE	108-20-3	Industrial substance	19
5	EDTA	64-02-8	Industrial substance	19
6	2,4-D	94-75-7	Pesticide	16
7	Chloortoluron	15545-48-9	Pesticide	16
8	Isoproturon	34123-59-6	Pesticide	16
9	s-metolachloor	51218-45-2	Pesticide	16
10	Diclofenac	15307-86-5	Pharmaceutical	15
11	MCPP	93-65-2	Pesticide	15
12	MTBE	1634-04-4	Industrial substance	13
13	Nicosulfuron	111991-09-4	Pesticide	11
14	Tributylphosphate	126-73-8	Industrial substance	11
15	Glyphosate	1071-83-6	Pesticide	11
16	Carbamazepine	298-46-4	Pharmaceutical	10
17	Carbendazim	10605-21-7	Pesticide	10
18	Chloridazon	1698-60-8	Pesticide	10
19	Metoprolol	37350-58-6	Pharmaceutical	10
20	Ibuprofen	15687-27-1	Pharmaceutical	9
21	Iohexol	66108-95-0	Radio-contrast agent	9
22	Iomeprol	78649-41-9	Radio-contrast agent	9
23	Iopamidol	60166-93-0	Radio-contrast agent	9
24	Urotropine	100-97-0	Industrial substance	9
25	Iopomide	73334-07-3	Radio-contrast agent	9
26	Amidotrizoic acid	117-96-4	Radio-contrast agent	8
27	AMPA	1066-51-9	Pesticide-metabolite	8

A la vue du tableau, on note que l'ensemble des substances dont le score est inférieur à 9 a été supprimé en accord avec le point mentionné dans le critère C. Les trois premières substances dont les critères sont préoccupants sont donc le Benzo(a)pyrène, le Diuron et le MCPA (l'acide 2-méthyl-4-chloro-phénoxyacétique).

Annexe D Procédés d'oxydation avancée en phase homogène

D.1 Procédés sans complément énergétique

D.1.1. Ozone en milieu basique (O_3/OH^-) et O_3/H_2O_2

Le pouvoir oxydant relativement important de l'ozone (2,07 V par rapport à l'ENH) fait de lui un très bon candidat pour abattre les composés organiques en vue de la purification de l'eau. Hoigné (1998) a grandement contribué à la compréhension des mécanismes de dégradation impliquant l'ozone. Deux voies ont été mises en évidence.

La première est une attaque électrophile directe de l'ozone moléculaire sur les éléments organiques. A titre d'exemple, la dégradation d'une oléfine est présentée à la figure 102 :

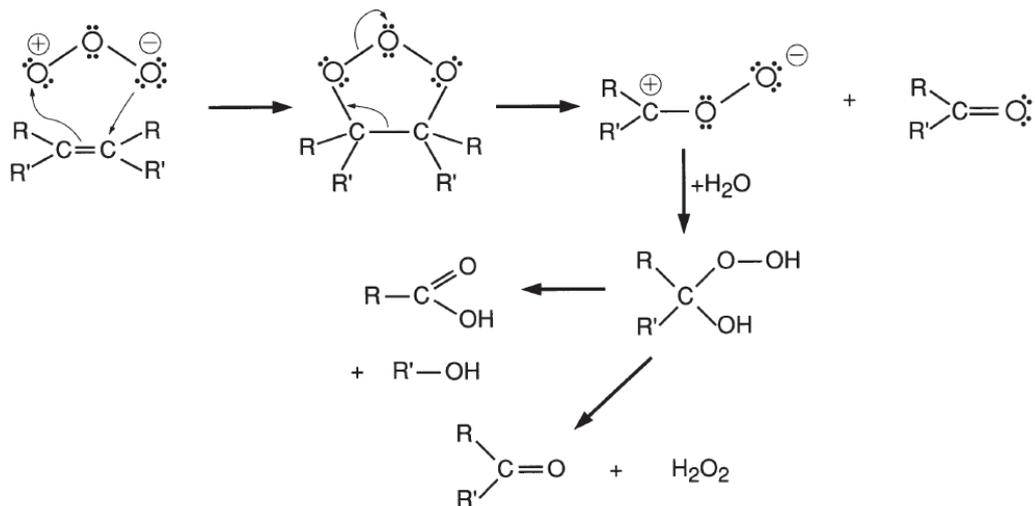
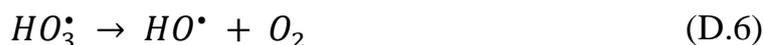
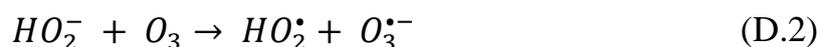
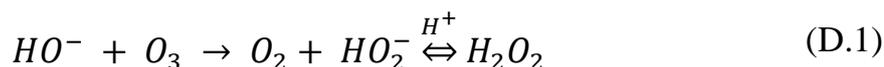


Figure 102 : Attaque électrophile directe d'une molécule d'ozone sur une oléfine Hoigné (1998)

Lors de la première attaque de l'oléfine, nous observons la formation d'un ozonide dont la décomposition aboutit à la formation d'un composé carbonylé

stable ainsi qu'un autre composé dont la fonction carbonyle est oxydée. Après hydrolyse de ce dernier, deux produits finaux sont obtenus, soit un acide carboxylique soit une cétone. Selon leur stabilité, ces sous-produits sont également oxydés progressivement afin d'aboutir à la production de CO₂.

La seconde voie de dégradation, caractéristique des POA, concerne une attaque indirecte des polluants organiques via des radicaux hydroxyles produits suivant les réactions suivantes :



Comme le montre l'équation (D.1), l'anion hydroxyde est l'élément qui initie la production de radicaux hydroxyles à travers les réactions (D.1)-(D.6). De ce fait, on comprend aisément la nécessité de travailler à pH élevé puisque cette espèce prédomine en milieu basique. Dans le cas contraire, c'est-à-dire en milieu acide, l'attaque des composés organiques par l'ozone moléculaire stable est directe et sélective (Wang & Xu (2012)).

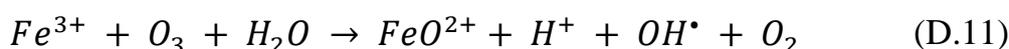
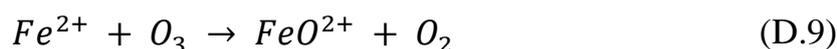
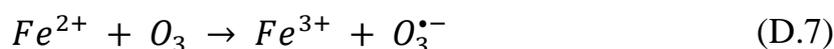
De la même façon, il est évident que l'ajout de peroxyde d'hydrogène va promouvoir la production d'anions hydroperoxydes (déplacement d'équilibre) et donc, *in fine*, la quantité de radicaux hydroxyles. Etant donné l'effet bénéfique de l'ajout d'eau oxygénée, le couplage O₃/H₂O₂ est privilégié à l'utilisation unique de l'ozone.

D.1.2. Ozonation catalytique homogène

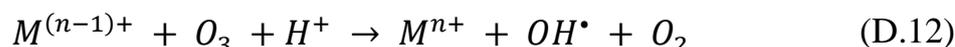
Au lieu de travailler en milieu basique ou avec du peroxyde d'hydrogène pour former des radicaux hydroxyles, l'ozonation catalytique se base sur l'utilisation d'un catalyseur qui accélère la décomposition de l'ozone. Selon le type de catalyseur employé, généralement des oxydes de métaux ou des métaux, dissous ou sous forme solide, on parle respectivement d'ozonation catalytique homogène ou hétérogène. Afin de suivre au mieux la structure de classification, l'ozonation catalytique hétérogène est décrite au point F.1.1 à la page 243.

Souvent, la catalyse homogène utilise les ions provenant de métaux de transition tels que Fe²⁺, Mn²⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, etc. (Abd El-Raady *et al.* (2005); Kasprzyk-Hordern *et al.* (2003)) pour décomposer l'ozone en éléments instables

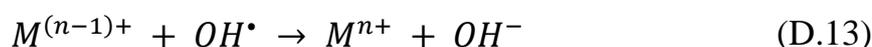
qui réagissent pour former des radicaux hydroxyles selon le mécanisme réactionnel proposé par Wu *et al.* (2008); Ni *et al.* (2003); Li *et al.* (2004); Piera *et al.* (2000); Beltrán *et al.* (2005) :



De façon plus synthétique et mis à part pour l'ion Zn^{2+} , Wu *et al.* (2008) résume l'ozonation catalytique comme suit :



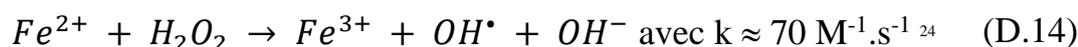
Cependant, en étudiant l'impact de la concentration en catalyseur sur la dégradation du colorant « Reactive Red 2 », ce même auteur a pu constater que la vitesse de dégradation diminuait au-delà d'une certaine valeur. L'explication pour répondre à cette observation est que le catalyseur a la capacité de piéger des radicaux hydroxyles pour s'oxyder et produire des anions hydroxydes:



D.1.3. Réaction de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})

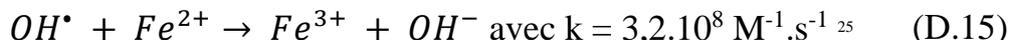
Pour produire des radicaux hydroxyles nécessaires à la dégradation de composés organiques, le procédé Fenton se base sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène. S'agissant d'une réaction d'oxydoréduction, des sels métalliques (surtout des métaux de transition) joueront le rôle de réducteur en s'oxydant. Dans l'ensemble des revues parcourues, le fer, de par son abondance sur terre, est l'élément le plus couramment rencontré dans la littérature (Zaviska *et al.* (2009); Neyens & Baeyens (2003); Andreozzi *et al.* (1999); Deng & Englehardt (2006)).

La décomposition du peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux (équation (D.14)) a été initialement proposée par Haber et Weiss :

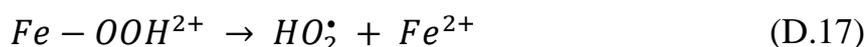


²⁴ Proviens de Buxton *et al.* (1988)

Il s'agit là de la réaction d'initiation aboutissant à la formation de radicaux hydroxyles (OH^\bullet). Par la suite, en l'absence de composés organiques, les radicaux vont oxyder les ions ferreux (réaction de terminaison):



D'un autre côté, le peroxyde d'hydrogène est capable de réduire les ions ferriques afin de retrouver les ions ferreux de départ (réaction Fenton-Like) :

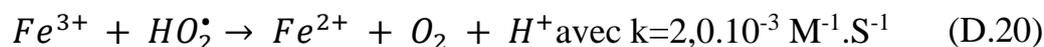
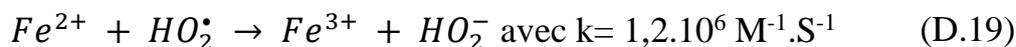


En voyant les équations (D.15), (D.16) et (D.17), le bilan en ions ferreux semble inchangé, ce qui suggère que le fer correspond bien aux critères qui définissent un catalyseur. Malheureusement, Deng & Englehardt (2006) et Barb *et al.* (1951) affirment que la vitesse d'oxydation des ions ferreux est supérieure de quelques ordres de grandeur vis-à-vis de la vitesse de régénération de ceux-ci. Etant donné ce constat, le terme « consommable » serait donc plus adapté.

Suite à ces réactions, on remarque la création de radicaux hydroperoxydes qui peuvent aussi être produits lors de la réaction entre une molécule d' H_2O_2 et un radical OH^\bullet (Walling & Weil (1974) et Philippopoulos & Nikolaki n.d.). Ceci montre que l'eau oxygénée joue à la fois le rôle d'initiateur de radicaux hydroxyles mais aussi de « piège »:

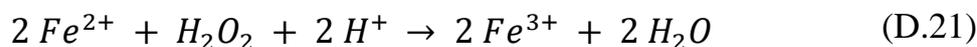


Outre le fait qu'ils puissent, comme les radicaux hydroxyles, oxyder directement les composés organiques, les radicaux peroxydes interagissent avec les ions ferreux/ferriques (Bielski *et al.* (1985) et Walling (1975)):



²⁵ Tiré de Walling & Goosen (1973)

La mise en œuvre du procédé Fenton nécessite de travailler en milieu acide. Pour le comprendre, Arnold *et al.* (1995) a apporté quelques modifications à l'équation d'Haber et Weiss (équation (D.14)) et la réaction (D.15) en prenant en compte l'équation de dissociation de l'eau :



Grâce à cette nouvelle forme, l'implication des protons et donc, de l'acidité, apparaît très clairement. Cette déduction a été mise en pratique par Pignatello (1992) dont l'étude portait sur l'optimisation de la dégradation de l'atrazine via des réactifs de Fenton. Les résultats expérimentaux ont mis en évidence une amélioration de la dégradation de l'atrazine pour des pH inférieurs à 5. Par ailleurs, Peyton & Glaze (1988) mentionne un pH optimal de 2,7-2,8, grâce auquel la cinétique de réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} (équations (D.16) et (D.17)) est appréciable.

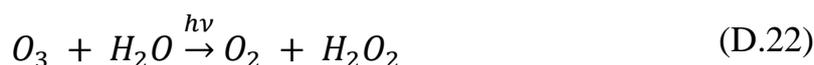
D.2 Procédés avec source d'énergie

Les procédés que nous retrouverons dans cette catégorie ne sont pas radicalement différents des procédés que nous venons de décrire. Dans ce cas précis, une source d'énergie complémentaire est employée afin de promouvoir la production de radicaux hydroxyles à partir des réactifs utilisés dans les techniques précédentes. A l'heure actuelle, trois sources d'énergie sont répertoriées comme activatrices : une activation photonique par le biais d'UV, une activation acoustique via des ultrasons et une activation électrique par application d'une différence de potentiel.

D.2.1. Rayonnement ultraviolet (UV)

a. O_3/UV

Outre la chimie exposée dans la section D.1.1, l'apport d'un rayonnement UV modifie quelque peu la manière dont les radicaux hydroxyles sont produits. Deux hypothèses ont été émises par Craeynest *et al.* (2004) quant à la voie de production des radicaux hydroxyles. La première suggère la production d'eau oxygénée, source d' OH^\bullet , suivant l'équation suivante :



La dernière proposition (équation (D.23)), se rapporte à la production directe de radicaux hydroxyles lorsque l'eau est saturée en ozone.



Le travail réalisé dans cette publication a permis de valider la première hypothèse et ainsi proposer le mécanisme réactionnel complet qui suit :



D'après l'équation (D.24), l'ozone subit, sous un rayonnement suffisamment énergétique, une photolyse provoquant la scission d'un atome d'oxygène excité pouvant interagir avec l'eau et ainsi former de l'eau oxygénée. Par après, celle-ci subit, à nouveau, une photolyse aboutissant à la création de deux radicaux hydroxyles.

Une étude sur un large spectre en longueurs d'onde a été menée par Andreozzi *et al.* (1999) et a montré un maximum d'absorbance de la part de l'ozone pour une longueur d'onde de 253,7 nm. Sous ce rayonnement, le coefficient d'extinction molaire est de 3600 M⁻¹.cm⁻¹ (Munter (2001)).

Etant donné la formation intermédiaire d'eau oxygénée, il pourrait sembler que cette technique soit désavantagée par rapport à la photolyse de l'eau oxygénée directement ajoutée comme réactif. Néanmoins, cette dernière présente un coefficient d'extinction maximum à 254 nm, nettement plus faible de 18,6 M⁻¹.cm⁻¹ Garoma & Gurol (2004) ce qui limite le rendement de production d'OH•.

L'institut de recherche (EPRI : Electric Power Institute) a d'ailleurs publié des résultats démontrant un rendement de production de radicaux, sur base d'un photon émis, plus important pour le système UV/O₃.

Tableau 68 : Comparaison de l'efficacité de production de radicaux hydroxyles par photolyse de l'O₃ et de l'H₂O₂ à 254 nm

Réactifs	Coefficients d'extinction molaire ($\epsilon_{254 \text{ nm}}$) (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	Stœchiométrie	Quantité d'OH• produits par photon incident
H ₂ O ₂	20	$H_2O_2 \rightarrow 2 OH^\bullet$	0,09
O ₃	3300	$3O_3 \rightarrow 2 OH^\bullet$	2,00

Cependant quelques zones d'ombre subsistent quant à la production de radicaux par le biais du peroxyde d'hydrogène. On remarque que l'équation (D.26) suggère une rupture homolytique par photolyse ce qui, au vu du faible coefficient d'extinction, semble remettre en cause ce mécanisme.

Au lieu de la production d'une simple molécule de peroxyde d'hydrogène, divers auteurs tels que McKay & Wright (1998), Song *et al.* (2008), Legrini *et al.* (1993) émettent l'idée de la synthèse d'une molécule d'eau oxygénée excitée pouvant se décomposer directement en deux radicaux hydroxyles :



Mis à part ces mécanismes spécifiques à l'implémentation d'une source lumineuse, il est évident qu'une telle technique reprend le même comportement chimique que les systèmes O_3/H_2O_2 et H_2O_2/UV qui sera décrit ci-après.

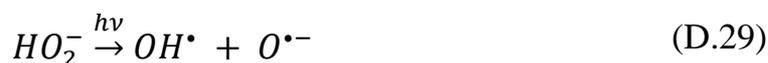
b. H_2O_2/UV et $H_2O_2/O_3/UV$

Comme nous venons de le voir pour le système O_3/UV , il est possible de directement produire des radicaux hydroxyles à partir de l'eau oxygénée (H_2O_2/UV), introduite comme réactif, selon l'équation (D.26). Cependant, le faible coefficient d'extinction de l' H_2O_2 limite grandement l'efficacité du procédé.

Andreozzi *et al.* (1999) a démontré une dépendance du procédé vis-à-vis du pH. En effet, il s'avère que le peroxyde d'hydrogène est en équilibre avec la forme hydroperoxyde :



Toujours sous le même rayonnement UV, l'hydroperoxyde subit également la photolyse et produit un radical supplémentaire OH^\bullet :



Avec un coefficient d'extinction de $240 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Peternel *et al.* (2006)) supérieur à celui du peroxyde d'hydrogène, la photolyse se produit à une vitesse réactionnelle plus importante lorsque les conditions de pH sont alcalines. Il en va de même pour une concentration initiale en peroxyde plus importante. Néanmoins, au-delà d'un certain seuil de concentration, la tendance s'inverse. Effectivement, pour rappel, l' H_2O_2 joue à la fois le rôle de réactif mais aussi de piège à radicaux (cf. équation (D.18)). Il en va de même pour l'anion hydroperoxyde (HO_2^-) dont la concentration se voit également accrue puisque l'équilibre est atteint suivant l'équation (D.28):



A forte concentration, ces deux réactions ((D.18) et (D.30)) deviennent prédominantes et les radicaux hydroxyles se voient remplacés par des radicaux hydroperoxydes moins réactifs.

Enfin, en combinant eau oxygénée, ozone et UV ($H_2O_2/O_3/UV$), la cinétique de dégradation des polluants est améliorée grâce à la génération plus rapide de radicaux hydroxyles.

Suite à ce qui vient d'être présenté, il est aisé de deviner que l'utilisation simultanée d' H_2O_2 , d' O_3 et d'UV démontre de meilleures performances de dégradation que les techniques prises séparément ou combinées deux à deux. Par ailleurs, ce fait a été démontré par Kaptijn (1997) dont les recherches se sont portées sur la comparaison de l'efficacité des traitements vis-à-vis du colorant industriel « Reactive Red 45 » dont la structure chimique est représentée ci-après :

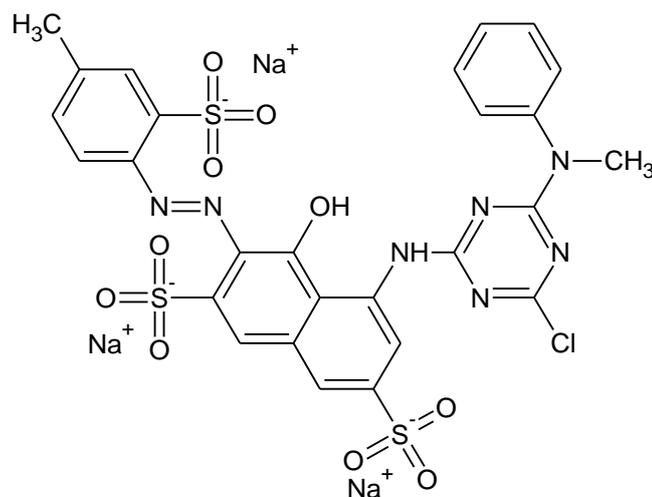


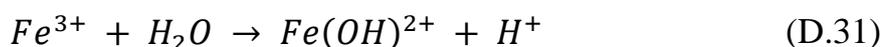
Figure 103 : Formule développée du colorant « Reactive Red 45 »

Dans le cadre de cette étude, les différentes techniques d'oxydation ont été classées suivant le taux de minéralisation obtenu après une heure de traitement. Sans grande surprise, l'ordre d'efficacité a été le suivant : $UV < UV/H_2O_2 < UV/O_3 < UV/H_2O_2/O_3$.

c. Photo-Fenton $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$

Lorsque les réactifs de Fenton sont soumis à un rayonnement dans la gamme de l'UV-VIS (au-delà de 300 nm), Jans & Hoigné (1998) et Pignatello *et al.* (2006) ont noté une nette accélération de la dégradation des polluants organiques, suggérant ainsi, l'implication d'un nouveau mécanisme réactionnel.

Afin de l'introduire, revenons au système Fenton en l'absence de lumière et en condition acide (pH=3). Dans ces circonstances et en présence d'eau, les ions Fe^{3+} forment le complexe $Fe(OH)^{2+}$.



Ce dernier, sous une irradiation aux UV, se décompose pour former un anion ferreux et un radical hydroxyle :



Grâce à cette simple réaction, l'effet bénéfique d'une irradiation est multiple. On peut, effectivement, remarquer qu'un radical hydroxyle est produit lors de la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} . Comparativement aux réactions Fenton-Like (réactions (D.16) et (D.17)), la cinétique de réduction des ions ferriques est, ici, beaucoup plus élevée, ce qui augmente la quantité de catalyseur disponible et donc l'efficacité du procédé.

De même, la réduction des ions Fe^{3+} sous irradiation génère un radical hydroxyle supplémentaire capable d'oxyder la matière organique.

En termes d'absorbance et de gamme spectrale, le complexe $Fe(OH)^{2+}$ absorbe les longueurs d'onde localisées dans le domaine de l'UV proche-visible avec un large coefficient d'extinction. Pour une longueur d'onde de 313 nm, Wang & Xu (2012) ont déterminé le rendement quantique de production des ions Fe^{2+} comme étant égal à 0,14 - 0,19. Il est intéressant de comparer ces valeurs au rendement de la photolyse de l' H_2O_2 (cf. tableau 68) qui est deux fois moindre.

D.2.2.Ultrasons (US)

Les ultrasons, dont la fréquence est supérieure à 16000 kHz, constituent une autre forme d'énergie utilisable pour avantageusement promouvoir la dégradation de polluants organiques via la production de radicaux hydroxyles. Au niveau du principe de fonctionnement, le passage des ultrasons dans l'eau provoque un phénomène de cavitation acoustique. En d'autres termes, des bulles se forment au sein de l'eau pour croître progressivement et, *in fine*, imploser. Au cours de la croissance, la pression et la température à l'intérieur des bulles se voient augmenter jusqu'à des valeurs extrêmes de 5000 K et 500 atm avant d'imploser (cf. figure 104).

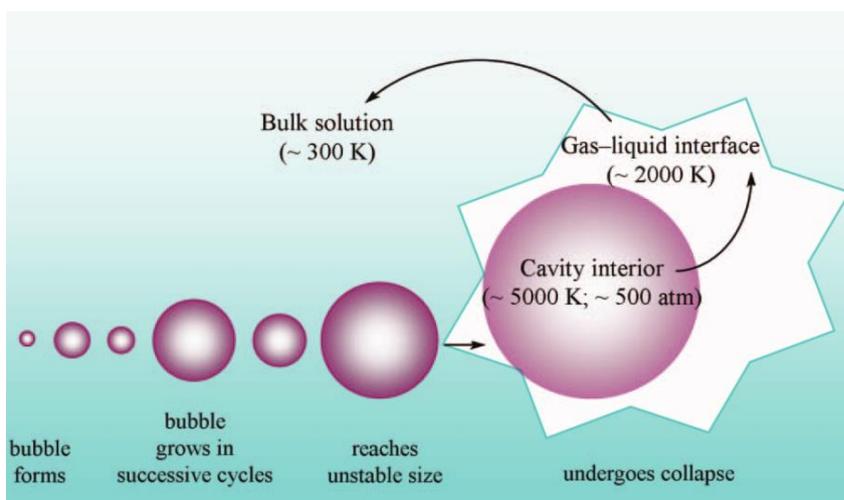


Figure 104 : Processus de formation des bulles et implosion de celles-ci (Chowdhury & Viraraghavan (2009))

Grâce à telles conditions au sein de la bulle, les molécules d'eau, à l'état gazeux, sont susceptibles de subir une pyrolyse aboutissant à la formation d'un radical hydroxyle et d'un radical hydrogène (Tezcanli-Güyer & Ince (2004)):



De façon similaire, les polluants organiques (substrats S) présents en phase gazeuse, peuvent subir une attaque directe par les radicaux hydroxyles ou une pyrolyse. La figure 105 résume l'ensemble des réactions existantes et le lieu où elles se déroulent.

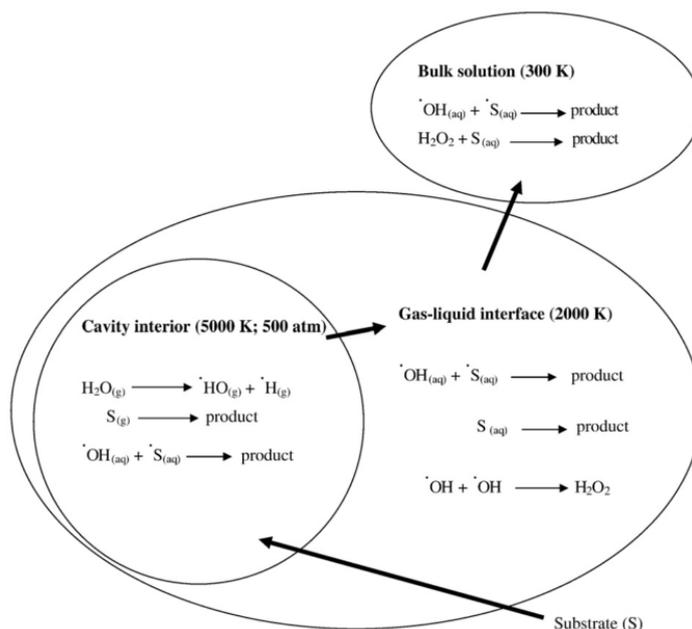


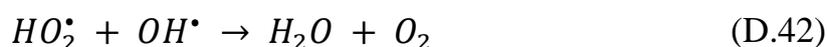
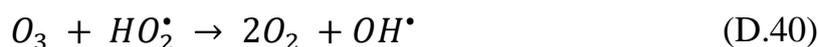
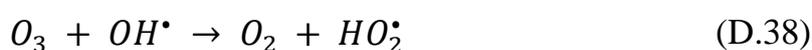
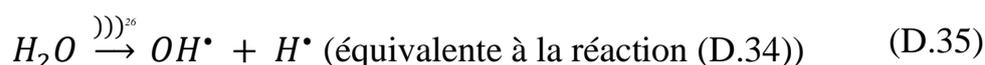
Figure 105 : Schéma récapitulatif des diverses réactions qui se déroulent lors de cavitation acoustique (Chowdhury & Viraraghavan (2009))

L'avantage de cette technique par rapport à une irradiation est sa consommation énergétique moins élevée entraînant, de ce fait, des coûts d'exploitation amoindris. En plus de cela, la génération de bulles engendre une turbulence qui impacte de façon bénéfique le transfert de matière au sein de la solution.

O₃/US, H₂O₂/US et O₃/H₂O₂/US

De nouveau, dans la même optique que pour les systèmes combinés UV/O₃, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/O₃, l'ajout d'ozone comme réactif a pour objectif le renforcement de la concentration disponible en radicaux hydroxyles. En vue de se donner une idée de l'effet synergique, He *et al.* (2007) a expérimenté la dégradation de l'acide orange 7 via les ultrasons uniquement et leur combinaison avec l'ozone. Les résultats de la recherche indiquent une croissance de la vitesse jusqu'à 272 % pour le système combiné.

Dans la littérature, He *et al.* (2007) reprend de façon générale l'ensemble des réactions qui ont lieu en présence d'ultrasons et d'ozone :



Ce même auteur a étudié l'impact de certains paramètres opératoires sur la dégradation du p-aminophénol (PAP), molécule utilisée dans la synthèse de paracétamol et reconnue comme polluant environnemental. De façon logique, on retrouve les mêmes tendances que celles évoquées pour le traitement à l'ozone. Il a été remarqué que, par exemple, une augmentation de pH favorisait la dégradation de la PAP. Comme il a été dit précédemment dans la section relative au traitement par ozone, cet oxydant reste stable en milieu acide, ce qui implique un mécanisme de dégradation des polluants organique du type attaque électrophile. *A contrario*,

²⁶ Représente l'activation par le biais d'ultrasons

en milieu basique, l'ozone subit une succession de réactions pour générer des radicaux hydroxyles dont la concentration s'accroît avec une augmentation de pH (Entezari & Kruus (1996)).

Un autre paramètre intéressant, la température, améliore l'efficacité du traitement lors d'une augmentation de cette dernière. Plusieurs hypothèses ont été suggérées pour expliquer ce phénomène. En toute rigueur, la théorie sur la cavitation acoustique stipule qu'une augmentation de la température diminuerait significativement l'intensité de l'éclatement (He *et al.* (2007)). En rattachant ce point à la loi d'Arrhenius ($k_0 = A \cdot e^{(-E/RT)}$), ceci signifie que la cinétique devrait s'en retrouver affaiblie. Néanmoins, cette théorie se base sur la création de bulles dans un milieu où aucun élément gazeux n'est supposé être dissous. Pour He *et al.* (2007), l'ozone étant un gaz préalablement dissous, ce dernier joue un rôle stabilisateur dans la formation des bulles de cavitation. Dès lors, l'énergie d'activation devant être utilisée dans la loi d'Arrhenius n'est plus négative, inversant ainsi l'impact de la température. Cependant, il ne faut pas perdre de vue la diminution de la solubilité de l'ozone lorsque la température est accrue. Cet inconvénient ne suffit cependant pas à inverser la tendance.

Il est aussi très cohérent de penser qu'une augmentation significative de la densité d'énergie injectée impacterait de façon bénéfique la dégradation des polluants. Cette effet a effectivement été observé lors des expériences menées sur du PAP. Toutefois, les progrès attendus ne sont pas ceux escomptés. La sensibilité de ce paramètre est nettement moindre que celle observée pour la température et le pH. Pour expliquer ce phénomène intrigant, une théorie a été développée par Shemer & Narkis (2005) et qui repose sur une somme de contributions, positives ou négatives, de phénomènes physiques. Parmi les effets néfastes engendrés par cette augmentation de puissance, on peut noter que les bulles de cavitation arborent des tailles plus importantes avant d'imploser. Ceci signifie que, par unité de temps, moins d'implosions sont perçues. Par la même occasion, des dimensions plus imposantes engendrent un effet d'écran sur la propagation des ondes acoustiques, ce qui dissipe une partie de l'énergie. Avec cela, l'ozone tend à dégazer plus vite avec pour conséquence, une diminution de sa concentration et celle des radicaux hydroxyles. Le seul point bénéfique, dont le poids permet de contrebalancer tous les effets néfastes qui viennent d'être exposés, est la température plus élevée qui est atteinte avant l'implosion de la bulle. Tout apport énergétique supplémentaire apporte dès lors qu'une faible contribution à l'amélioration des performances.

Enfin, une concentration initiale en ozone permet également d'obtenir des performances accrues grâce à un transfert de masse et une production de radicaux OH^\bullet plus élevés. Cependant, il existe une partie de l'ozone n'ayant pas réagi et qui est susceptible d'être larguée dans l'atmosphère. Cette perte est accentuée lorsque

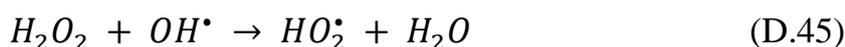
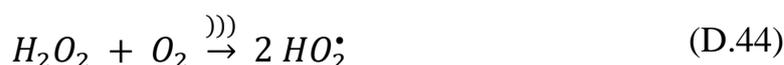
la concentration en ozone augmente. En conclusion, un optimum doit être trouvé pour obtenir un traitement efficace dont les pertes en réactifs sont minimales.

Il a été vu dans la théorie sur les ultrasons que ceux-ci produisent, en faible quantité, de l'eau oxygénée qui, comme pour une activation photonique, subissent, à nouveau, une scission homolytique permettant la création de deux OH^\bullet :



La vitesse réactionnelle reste néanmoins très faible puisque la quantité de réactif (H_2O_2) est limitée. Une solution à ce problème est d'ajouter du peroxyde d'hydrogène comme réactif (UV/ H_2O_2).

En plus de l'équation (D.), Fung *et al.* (2001) proposent le mécanisme général suivant :



Même si l'ajout d' H_2O_2 engendre un effet promoteur par rapport à l'utilisation unique des ultrasons, l'efficacité du traitement semble cependant ne pas être à la hauteur des autres traitements. Par exemple, Shemer & Narkis (2005) ont étudié la décoloration du colorant « Red reactive 120 », produit dangereux pour l'environnement que l'on retrouve dans l'industrie du textile, en système continu par le biais d'eau oxygénée couplée à des ultrasons dont la fréquence était de 320 kHz. En termes de résultats, uniquement 18 % de la matière organique a été dégradée. Grâce à l'utilisation d'UV, l'efficacité de la dégradation a été radicalement accrue jusqu'à atteindre une valeur de 80 %. De même, Lin *et al.* (1996) n'ont pas observé de réel effet positif de la part de l' H_2O_2 lorsque celle-ci a été combinée avec des ultrasons pour abattre du trichlorométhane.

Au niveau de l'étude de l'impact des paramètres opératoires, nous pouvons d'ores et déjà avancer qu'une augmentation de la concentration initiale en H_2O_2 permet d'augmenter le rendement de dégradation du polluant organique cible. Comme pour les précédents traitements utilisant de l' H_2O_2 , il existe une concentration au-delà de laquelle l'eau oxygénée piège les radicaux hydroxyles pour former une espèce radicalaire moins oxydante, l' HO_2^\bullet . Lin *et al.* (1996) utilisent cette théorie pour expliquer les résultats qu'ils obtiennent pour la dégradation du 2-chlorophénol.

Quant à la densité d'énergie acoustique, l'impact bénéfique de ce paramètre est beaucoup plus prononcé comparativement au traitement faisant intervenir l'ozone et dont la vitesse de dégazage est accentuée lors d'une augmentation de l'intensité

sonore. Mis à part les travaux de Guo *et al.* (2005) mettant en évidence ce point, Rehorek *et al.* (2004) sont allés plus loin dans l'analyse des résultats de dégradation de la 2,4 dinitrophénol. Après avoir relevé des constantes cinétiques en fonction de la puissance injectée, une relation linéaire a été établie. Malheureusement, d'après le même auteur et dans ses conditions expérimentales, le mécanisme majoritaire intervenant dans la dégradation serait une pyrolyse du composé. Cette déduction a été fondée sur base des recherches de Kuhn (1971) qui remarque que la concentration en radicaux augmente de façon exponentielle avec la puissance. Sur base de cela, une relation également exponentielle entre les constantes cinétiques et la puissance aurait été attendue. De ce fait, cela suggère que, comme le 2,4 dinitrophénol est relativement volatil, celui-ci a tendance à pénétrer dans les bulles de cavitation et y subir une pyrolyse.

L'influence du pH tend également à confirmer cette hypothèse. Effectivement, au lieu de percevoir une amélioration des performances avec une augmentation de pH, ce qui est usuellement rencontré avec les précédents traitements, la tendance est, cette fois-ci, inversée. Pour comprendre l'origine de cette inversion, il ne faut oublier que le 2,4 dinitrophénol est un acide faible dont le pKa est de 4,09 et que le mécanisme de décomposition majoritaire supposé est la pyrolyse. En travaillant en milieu alcalin, la forme neutre est défavorisée, limitant ainsi la quantité de polluant capable de pénétrer dans la bulle de cavitation pour y subir la pyrolyse.

Malheureusement, aucune étude n'a encore été trouvée sur l'impact du pH lorsque le mécanisme de dégradation prédominant concerne une oxydation via des radicaux hydroxyles.

Dans la même optique que pour les traitements combinés avec et sans UV, l'ajout d'eau oxygénée au système O₃/US permettrait d'améliorer la génération de radicaux hydroxyles grâce aux réactions (D.2) et (D.28).

D.3 Energie électrique

Dans notre étude bibliographique, l'énergie électrique constitue la dernière forme d'énergie pouvant être exploitée pour abattre la matière organique par oxydation directe ou indirecte via des radicaux oxydants. En faisant appel à celle-ci pour dégrader la matière organique, les objectifs sont :

- grâce à la production *in situ* d'éléments oxydants, diminuer la consommation de réactifs éventuels ;
- assurer une bonne polyvalence ;
- présenter un bon rapport coût-efficacité ;

D.3.1. Oxydation électrochimique

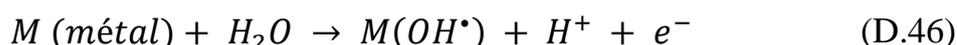
L'oxydation chimique est un domaine de recherches dont le début a été marqué par Marselli *et al.* (2003) qui se sont intéressés à la dégradation du cyanure par voie électrochimique. Depuis, les études se sont multipliées en vue d'améliorer le procédé sur ces performances d'oxydation, la stabilité des électrodes, l'impact de divers paramètres.

Dans son concept, l'oxydation électrochimique se base sur l'utilisation d'électrodes à travers lesquelles un courant est créé. Grâce au passage de celui-ci, divers mécanismes réactionnels entrent en jeu et provoquent la dégradation des composés organiques.

L'oxydation à proprement parler, se déroule à l'anode qui, sous l'influence d'une différence de potentiel, joue le rôle d'« aspirateur à électrons » pour produire des radicaux hydroxyles adsorbés. Selon la nature de l'électrode, l'interaction avec les OH^\bullet peut-être purement physique (physisorption) ou réagir chimiquement (chimisorption) avec la matrice de l'électrode (intégration d'un oxygène supplémentaire dans le réseau d'oxygène, MO_{x+1}). Ce dernier cas est désigné dans la littérature par les termes d'« oxydation anodique » ou d'« oxydation directe ».

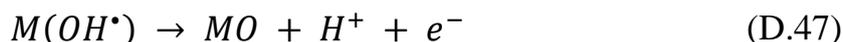
Etant donné l'importance primordiale de la nature de l'électrode qui influe sur le mécanisme de dégradation et donc la sélectivité ainsi que l'efficacité, Comninellis (1994) a développé une théorie distinguant deux types d'électrodes : les électrodes « actives » et « non actives ».

Quel que soit le type d'électrode (active ou non-active), l'application d'une différence de potentiel entraîne l'oxydation selon la réaction suivante :



C'est à partir de cette première étape que selon la nature de l'électrode, les radicaux hydroxyles seront confrontés à des interactions différentes.

Dans le cas d'une anode active, les radicaux OH^\bullet adsorbés réagissent chimiquement avec l'anode pour former un oxyde supérieur (MO). Bien évidemment, ceci ne peut uniquement se produire que si la forme oxydée présente un potentiel d'oxydoréduction supérieur à celui de l'oxygène (1,23 V/ENH).



Par après, cette forme d'oxyde supérieur est capable de transférer son oxygène à la matière organique (oxydation) comme suit :

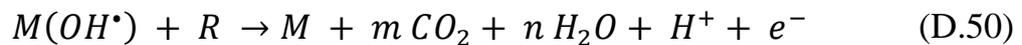


Malheureusement, une réaction secondaire vient diminuer la quantité de MO disponible pour former de l'oxygène :

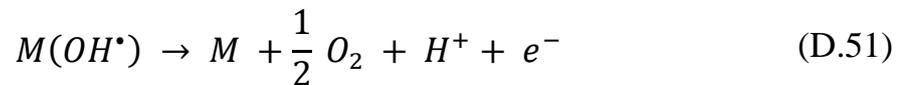


Au vu des mécanismes qui viennent d'être décrits, on comprend aisément pourquoi les électrodes actives présentent une certaine sélectivité et n'aboutissent pas forcément à la minéralisation complète de la matière organique. Ceci a été observé par Jung *et al.* (2007) dans le cas d'une anode en IrO₂.

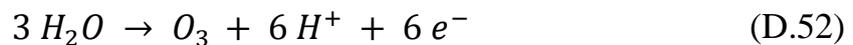
Pour les électrodes considérées comme non-active, ces dernières ne nouent pas de liens chimiques avec les radicaux hydroxyles qui sont, dès lors, disponibles pour la minéralisation complète des composés organiques. En considérant que R représente un composé organique à m carbones et ne disposant d'aucun hétéroatome, la réaction est :



Ceci dit, même pour les électrodes non actives, il subsiste des réactions secondaires consommant des radicaux hydroxyles, ce qui réduit l'efficacité finale du traitement. Parmi ces réactions, on retrouve l'équation de recombinaison des radicaux hydroxyles pour former de l'eau oxygénée mais aussi la formation d'oxygène à travers l'équation (D.51):



Les électrodes non-actives peuvent être dès lors assimilées à un substrat inerte (aucun site actif) dont la fonction principale est la production de radicaux hydroxyles. Néanmoins, il a été remarqué des oxydants moins puissants tels que l'ozone (réaction (D.52)) et le peroxyde d'hydrogène (réaction (D.53)) étaient produits à l'anode :



Cependant, la concentration en ces éléments oxydants reste très faible. Par exemple, Serrano *et al.* (2002); Michaud *et al.* (2000); Martínez-Huitle & Brillas (2009); Marselli *et al.* (2003) ont réalisé des expériences de désinfection des eaux en employant l'oxydation électrochimique comme moyen de purification. Dans sa phase de test, l'*Escherichia Coli* a été désignée comme élément à éliminer. Au cours de l'essai de dégradation, il a été observé, après 10 min de traitement, une concentration de 1 mg.L⁻¹ pour l'ozone et, au maximum, 60 µg.L⁻¹ pour le peroxyde d'hydrogène. De telles concentrations limitent l'implication de ces oxydants dans la dégradation du l'*E.Colis*. Pour preuve, le même auteur a démontré

une diminution des vitesses de dégradation lorsque le milieu à traiter était en présence de tertbutanol, un piège à radicaux hydroxyles connu. A la suite de ce résultat, il a été jugé que le mode de destruction majoritaire était attribuable aux $\text{OH}\cdot$.

Enfin, outre la nature des électrodes, le milieu électrolytique est aussi un facteur important qui influence le rendement de dégradation des composés organiques. Effectivement, lorsque des anions sulfates, carbonates, phosphates sont utilisés comme électrolytes, ceux-ci peuvent s'oxyder à l'anode, comme pour l'eau et l'oxygène, afin de créer des oxydants (moins puissants que les radicaux hydroxyles) intervenant dans le mécanisme de dégradation de polluants organiques (El-Desoky *et al.* (2010); Martínez-Huitle & Brillas (2009); Pignatello *et al.* (2006)).

La figure 106 résume les différents mécanismes électrochimiques qui se déroulent à la surface des électrodes actives et non-actives :

Pour une anode active, on retrouve :

- soit une oxydation anodique directe du composé organique à la surface de l'anode (transfert direct d'électron) ;
- soit une oxydation sélective provoquée par la forme oxydée de l'anode (présence d'un oxygène actif dans le réseau, couple redox MO/M) ;
- soit une oxydation indirecte engendrée par des oxydants électrogénérés (S_2O_8^- , H_2O_2 , O_3 , HClO , etc.).

Et pour une anode non active, nous avons :

- soit un transfert direct d'électrons du composé à dégrader à l'anode (oxydation directe) ;
- soit une oxydation indirecte par des oxydants électroformés ;
- soit une oxydation indirecte via des radicaux hydroxyles adsorbés ou libres en solution.

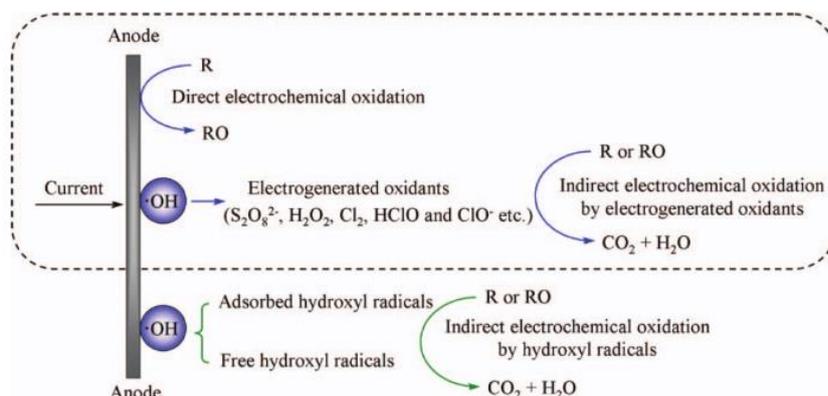
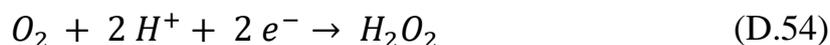


Figure 106 : Mécanismes d'oxydation des polluants organiques pour une anode active (zone entourée par des tirets) et pour une anode non-active (Zhu *et al.* (2008))

D.3.2. Electro-Fenton

Le procédé Electro-Fenton est un traitement dont le principe de fonctionnement est identique au procédé Fenton qui, pour rappel, met en œuvre du peroxyde d'hydrogène et des ions Fe^{2+} (réactifs de Fenton) pour produire des radicaux hydroxyles (cf. section D.1.3). Ici, la particularité de ce nouveau traitement est l'utilisation de l'énergie électrique pour produire *in situ* l'un, voire les deux réactifs de Fenton. L'efficacité de production de chacun de ces agents dépend essentiellement de paramètres tels que la nature de l'électrode, l'électrolyte utilisé, la différence de potentiel appliquée aux bornes du système, le pH, etc. (Wang & Xu (2012)).

Généralement, une grande partie des études sont focalisées sur la production d' H_2O_2 via la réduction à la cathode d'oxygène gazeux, pure ou provenant de l'air, en milieu acide ($E^0 = 0,695$ V/ENH) :



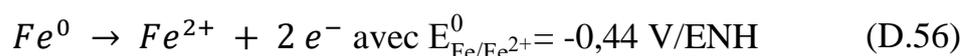
Via cette production continue d'eau oxygénée, les ions Fe^{2+} réagissent avec le peroxyde d'hydrogène suivant (D.14) pour former des radicaux hydroxyles.

Nous avons vu qu'une des problématiques du procédé Fenton était la cinétique lente de régénération des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} . Pour combler cela, des sources d'énergies extérieures ont été employées permettant l'ouverture de nouveaux chemins réactionnels de réduction des ions ferreux avec une cinétique nettement plus appréciable (le procédé photo-fenton par exemple).

Cette remarque est aussi applicable à ce procédé capable de réduire à la cathode les ions Fe^{3+} en Fe^{2+} favorisant par la même occasion la génération d' $OH\bullet$:



Comme il a été dit au début de cette partie, les deux réactifs peuvent être générés *in situ*. Jusqu'à maintenant, seul le mécanisme de production d' H_2O_2 a été présenté en considérant que l'approvisionnement d'ions Fe^{2+} se faisait par l'intermédiaire de la solution électrolytique. Toutefois, certains systèmes utilisent une anode sacrificielle en fer dont l'oxydation permet de fournir la solution en ions ferreux :



D'après Martínez-Huitle & Brillas (2009), d'autres oxyde de fer tels que la wüstite (FeO), la magnétite (Fe_3O_4) et l'hématite ($\alpha-Fe_2O_3$) peuvent servir également de source de fer oxydable en Fe^{2+} .

En plus de ce mécanisme majoritaire de production des radicaux, Kasprzyk-Hordern *et al.* (2003) explique, à juste titre, qu'il est également possible d'observer la génération de radicaux hydroxyles à la surface de l'anode. En effet, s'agissant ici aussi d'une cellule électrochimique, il est normal de retrouver des caractéristiques communes entre les deux procédés.

Annexe E Applications de quelques POAs au cas du phénol

POAs	Type d'eau	Conditions opératoires	Résultats et commentaires	Références
H ₂ O ₂ /O ₃	Solution aqueuse	C ₀ = 1 mmole.L ⁻¹ ; H ₂ O ₂ = 6,2-6,8 mmole.L ⁻¹ (H ₂ O ₂ /O ₃ = 2,34 :1) ; V = 2,5 L ; Débit de recirculation= 100 L.h ⁻¹ .	Après 80 min, 80 % de dégradation à pH entre 3,4 et 5,0, 93 % à pH 6,8 et 93 % à pH 9,3	Esplugas <i>et al.</i> (2002)
H ₂ O ₂ /UV	Solution aqueuse	C ₀ = 1 mmole.L ⁻¹ ; H ₂ O ₂ = 7,4 mmole.L ⁻¹ ; V= 1,5 L ; Débit de recirculation= 60 L.h ⁻¹ ; pH= 2,3-3,2.	91 % après 30 min contre 24 % sans irradiation	Esplugas <i>et al.</i> (2002)
TiO ₂ /UV	Effluent synthétique	TiO ₂ = 1 g.L ⁻¹ ; Irradiation par lampe à mercure haute pression de 400 W ; V= 0,8 L	Dégradation > 90 % pour C ₀ < 0,13 mmole.L ⁻¹ ; pH optimal= 7,4 ; La pré-humidification de TiO ₂ améliore la photodégradation	Chiou <i>et al.</i> (2008)
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	Effluent synthétique	C ₀ = 1,06 mmole.m ⁻³ ; V= 300 mL ; FeSO ₄ = 0,0079 mmole.m ⁻³ ; H ₂ O ₂ = 44,1 mmole.m ⁻³ .	100 % de dégradation après 1 h ; H ₂ O ₂ et Fe ²⁺ ont des effets significatifs sur la dégradation des contaminants.	De <i>et al.</i> (2006)
Electrooxydation	Solution aqueuse	I= 57 mA.cm ⁻² ; pH= 2 ; C ₀ = 21 mmole.L ⁻¹ .	90 % d'enlèvement TOC après passage de 50 Ah.dm ⁻³ avec SnO ₂ comme anode et 38 % avec Pt (anode)	Comninellis (1992)
US	Solution aqueuse	Ultrasons émis par disques piézoélectriques pour 500 kHz et par sonde en Ti pour 20 kHz	Au bout de 150 min : 70 % d'abattement à 500 kHz et moins de 10 % à 20 kHz	Entezari <i>et al.</i> (2003)

Annexe F Procédés d'oxydation hétérogènes

F.1 Procédé sans complément énergétique

F.1.1. L'ozonation catalytique hétérogène

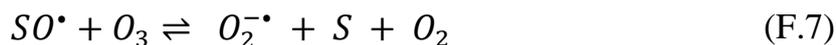
Le concept de l'ozonation catalytique a été expliqué dans la section D.1.2 et consiste, pour rappel, en la décomposition de l'ozone via un catalyseur afin d'améliorer la génération de radicaux hydroxyyles. Dans cette même section, il a été vu que la catalyse homogène faisait appel à des ions provenant de métaux de transition. En catalyse hétérogène, les catalyseurs constituent une phase distincte et désignent souvent des oxydes de métaux seuls tels que MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 ou supportés ($Cu-Al_2O_3$, $Ru-CeO_2$, etc.) Beltran *et al.* (2002); Kasprzyk-Hordern *et al.* (2003). Lors de la mise en contact avec de l'ozone, la surface des catalyseurs est capable de réagir différemment suivant le pH du milieu Kasprzyk-Hordern *et al.* (2003).

En milieu acide ($2 < pH < 6$), au lieu de créer des radicaux hydroxyyles, l'interaction ozone/site actif (S) aurait pour résultat la création d'un lien chimique avec un oxygène radicalaire ((F.1)-(F.3)) capable d'oxyder la matière:



Pour des milieux plutôt basiques ($pH > 6$), la décomposition de l'ozone à la surface permet de générer des radicaux hydroxyyles amenant à une minéralisation plus rapide des composés organiques à abattre :





Dans ces travaux sur le sujet, Beltran *et al.* (2002) a étudié l'influence de l'évolution du pH sur la cinétique. En relation avec le mécanisme réactionnel décrit par les réactions (F.1)-(F.7), une variation de pH n'a pratiquement pas d'impact sur les cinétiques réactionnelles de décomposition de l'ozone, appuyant l'hypothèse de l'inexistence de radicaux hydroxyles. A l'opposé, pour des pH basiques (mécanismes (F.4)-(F.7)) où le mécanisme de production d' OH^{\bullet} prédomine, la dépendance des cinétiques vis-à-vis du pH est nette. Ces dernières se voient renforcées lorsqu'elles sont confrontées à une augmentation de pH. Qualitativement, la décomposition de l'ozone est beaucoup plus rapide lorsque le traitement a lieu en milieu basique plutôt qu'acide.

Ce dernier point qui s'attarde sur le mode de production d'espèces oxydantes hautement actives ne décrit nullement comment les éléments organiques sont dégradés. La question qu'il advient de se poser est de savoir comment les espèces oxydantes arrivent au contact des molécules organiques. Malheureusement, d'après Kasprzyk-Hordern *et al.* (2003), il subsiste encore beaucoup d'avis divergents quant aux mécanismes expliquant précisément le phénomène. Ceci est dû à la diversité des performances catalytiques, les molécules organiques visées et les conditions opératoires.

De façon générale, 3 mécanismes ont été repris par Rigg *et al.* (1954) :

1. l'adsorption chimique de l'ozone menant ou non à la formation d'espèces radicalaires actives (OH^{\bullet} ou oxygène radicalaire surfacique), suivie par une oxydation des composés organiques provenant de la solution ;
2. l'adsorption concomitante de l'ozone et de la molécule organique avec réaction oxydante à la surface du catalyseur ;
3. la chimisorption d'un composé organique à la surface et sa réaction avec l'ozone (gazeux ou liquide) et les espèces radicalaires libres.

F.2 Procédés avec complément énergétique

F.2.1.L'ozonation photocatalytique

Contrairement au traitement UV/O₃, la fonction première de l'irradiation lumineuse n'est pas la production d'un radical hydroxyle suivant la chaîne de réactions (D.22)-(D.26) mais l'excitation (activation) du catalyseur. Dans le domaine des catalyseurs activés par de la lumière, le TiO₂ est réputé pour son importante activité et bien d'autres qualités. Etant donné son implication dans le domaine de la photocatalyse, le lecteur trouvera de plus amples informations sur le TiO₂ dans le chapitre qui suit.

La propriété particulière de semi-conducteurs est de pouvoir créer sous une illumination relativement énergétique, un électron excité capable d'interagir avec des éléments chimiques qui sont adsorbés à la surface du catalyseur. Lors de cette excitation, les couches orbitales profondes du TiO_2 sont soumises à une déficience électronique qui le rend, à son tour, instable et donc très réactif. Ces espèces interagissent ensuite avec les éléments environnants pour produire des radicaux oxydants. En présence d'ozone, Sánchez *et al.* (1998); Tanaka *et al.* (1996); Mare *et al.* (1999) propose le schéma réactionnel qui est exposé ci-après.

En premier lieu, sous l'action d'un photon suffisamment énergétique, le TiO_2 s'active par le biais de l'excitation d'un électron qui laisse derrière lui, un trou (h) :



Au contact du catalyseur, l'ozone capte un électron et forme de l'ozonure radicalaire :



Cette espèce très réactive réagit ensuite rapidement pour former une nouvelle espèce radicalaire qui se décomposera en radical hydroxyle :



En plus de cette dernière réaction contribuant à la génération de radicaux oxydants, le TiO_2 cherche à combler son déficit en électron en captant celui d'un groupement hydroxyde :



En réalisant un bilan sur la production des radicaux, un seul photon créant une paire e^-/h^+ au sein du réseau de TiO_2 a rendu possible la génération de deux radicaux hydroxydes dont l'un avec de l'ozone.

Il est évident que le mécanisme qui vient d'être décrit n'est pas l'unique schéma réactionnel qui se déroule pour ce traitement. Toutes les conditions sont également réunies pour retrouver les interactions spécifiques aux traitements UV/O₃, l'ozonation catalytique mais tout cela reste insignifiant face à la production de radicaux via une irradiation aux ultraviolets.

Annexe G Voie de dégradation photocatalytique de l'isoproturon

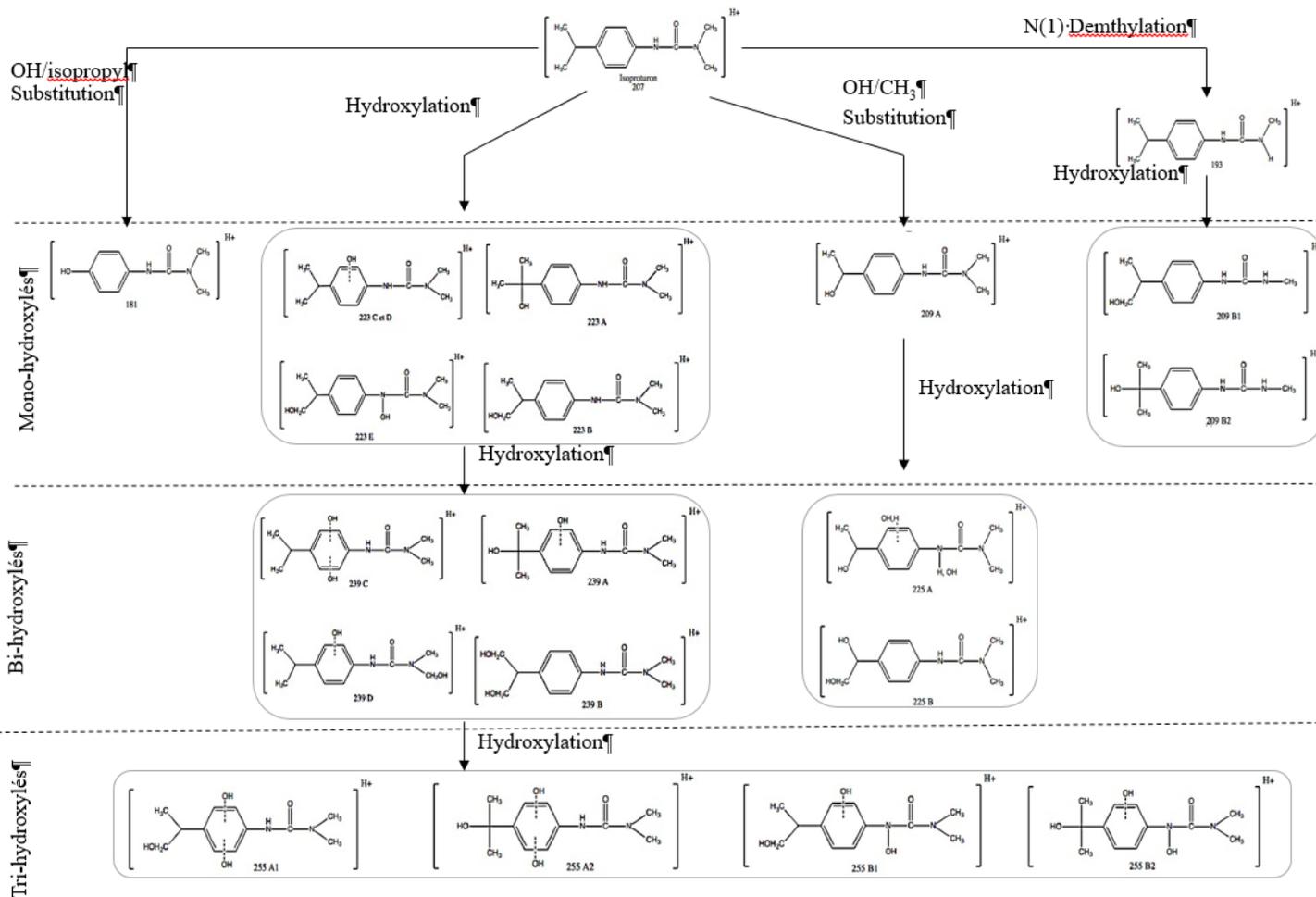


Figure 107 : Schéma de dégradation de l'isoproturon par photocatalyse sur du TiO₂ (Amorisco *et al.* (2005))

Annexe H Schéma détaillé du photoréacteur de laboratoire

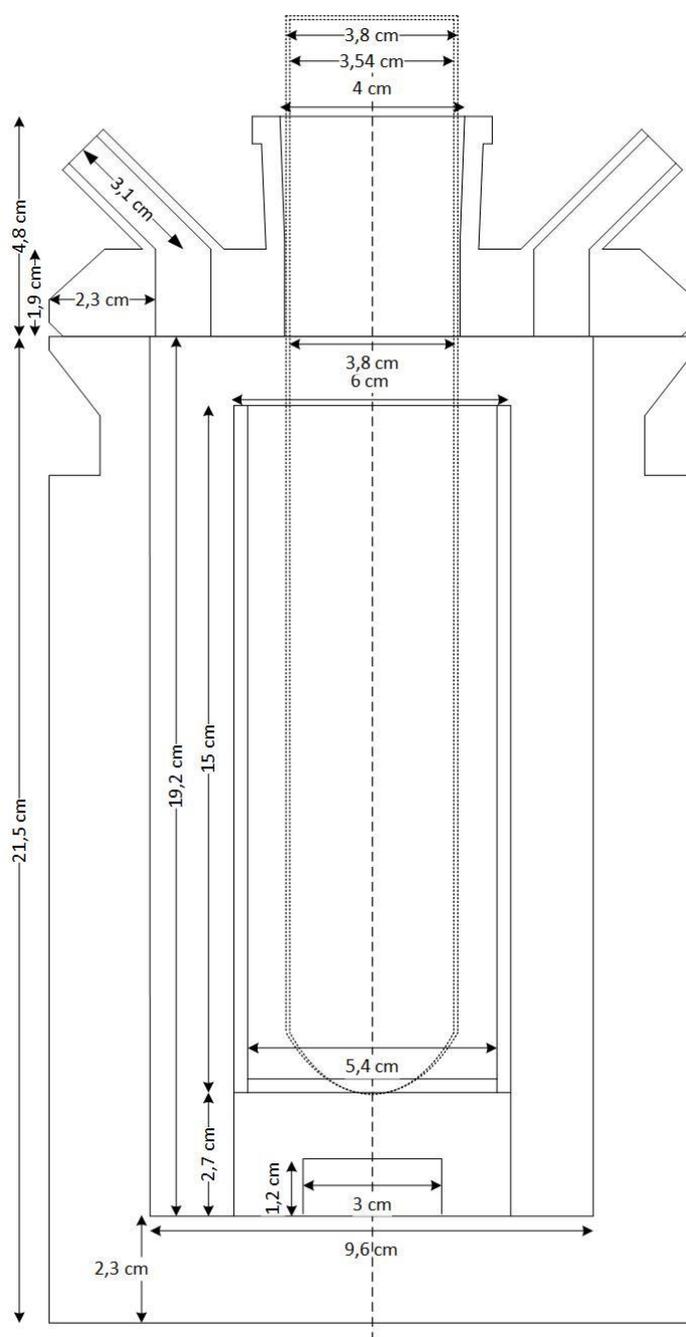


Figure 108 : Schéma détaillé du photoréacteur

Annexe I **Protocole des essais de traçage en vue de la caractérisation hydrodynamique du photoréacteur de laboratoire**

I.1 Procédure expérimentale

Tout d'abord, 3 L d'eau MilliQ sont utilisés pour remplir le dispositif expérimental. L'eau MilliQ est « salée » avec du NaCl pour accroître la force ionique du milieu (neutre) et ainsi augmenter la stabilité des sondes pH.

De l'acide concentré H_2SO_4 (18 M) est ensuite ajouté dans le photoréacteur par l'intermédiaire d'une seringue de 10 mL connectée à une pipette pasteur. Approximativement 1,2 mL d'acide sont ajoutés au photoréacteur de façon rapide afin de simuler au mieux une perturbation de type « pulse ». La zone d'injection choisie était la zone basse du photoréacteur. Cette zone est agitée par l'intermédiaire d'une puce magnétique de façon à homogénéiser le photoréacteur.

En ce qui concerne les sondes, l'une d'entre elles est légèrement immergée dans le réacteur de façon à mesurer le pH dans la zone tampon qui surplombe les demi-cylindres. La seconde sonde est placée au centre du volume de stockage.

Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 69 : Description des paramètres opératoires

Paramètres opératoires	Valeur
pH initial	Neutre
Acide	H_2SO_4 18 M
Volume injecté (mL)	+/- 1,2
Temps d'injection (sec)	+/- 1
Débit de recirculation ($L \cdot min^{-1}$)	0,86
Agitation réacteur (rpm)	750
Agitation tank (rpm)	400

Annexe J Modélisation mathématique de l'installation laboratoire

J.1 Décomposition du système photocatalytique

L'établissement du système d'équations différentielles repose sur la décomposition du système photocatalytique en zones PM et TP et sur la connaissance des profils de concentration à la sortie du photoréacteur et du volume de stockage. Les équations qui vont être présentées ont été établies sur base du schéma repris à la figure 109 et en considérant le cas d'un composé.

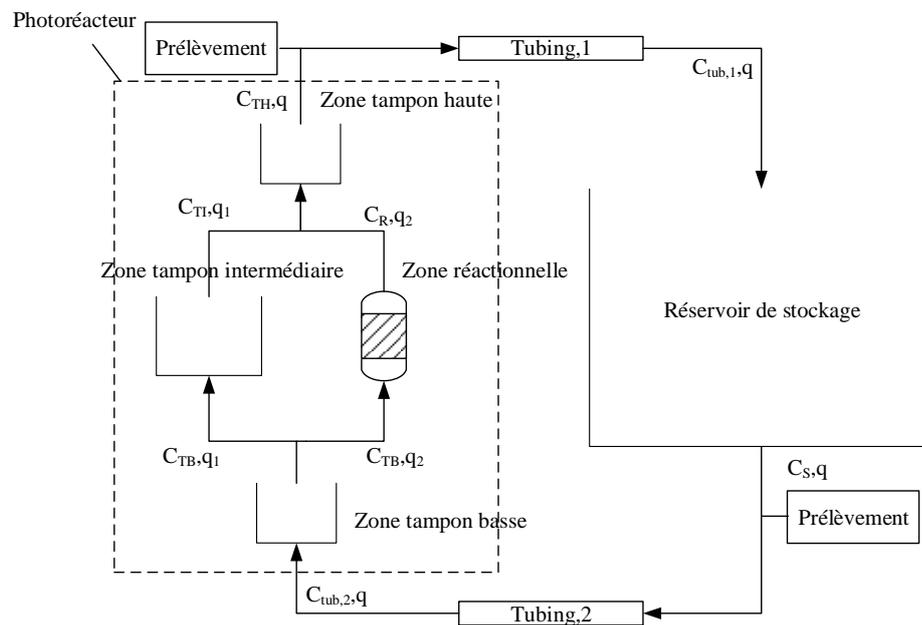


Figure 109 : Décomposition du système et annotations

J.2 Etablissement des équations de bilan de masse

Un premier délai est impliqué par le transfert de la solution du photoréacteur vers la zone de stockage :

$$C_{tub,1}(t) = C_{TH}(t - \tau_{tub}) \text{ avec } \tau_{tub} = \frac{V_{tub}}{q} \text{ pour } t > \tau_{tub} \quad (J.1)$$

$$C_{tub,1}(t) = C_0 \quad 0 < t < \tau_{tub} \quad (J.2)$$

où :

- C_0 , la concentration initiale en molécule cible (ppb) ;
- q , le débit de recirculation volumique ($L \cdot \text{min}^{-1}$) ;
- $C_{tub,1}$ est la concentration à la sortie du premier tubing en direction du stockage (ppb);
- C_{TH} , la concentration de la zone tampon haute (ppb) ;
- $V_{tub} = V_{tub,1} = V_{tub,2}$, le volume de tubing (L) ;
- $\tau_{tub} = \tau_{tub,1} = \tau_{tub,2}$, le temps de séjour de la solution dans le tubing (min).

Dans la zone de stockage, l'équation bilan de masse se résume à :

$$q \cdot (C_{tub,1} - C_S) = \frac{dC_S}{dt} \cdot V_S \quad (J.3)$$

$$\frac{C_{tub,1} - C_S}{\tau_s} = \frac{dC_S}{dt} \text{ où } \tau_s = \frac{V_S}{q} \quad (J.4)$$

avec :

- V_S , le volume du réservoir de stockage (L) ;
- C_S , la concentration à la sortie du réservoir de stockage (ppb) ;
- τ_s , le temps de séjour dans le stockage (min).

La solution est ensuite transférée du réservoir vers le fond du stockage via un second tubing entraîne qui entraîne un délai:

$$C_{tub,2}(t) = C_S(t - \tau_{tub}) \text{ avec } \tau_{tub} = \frac{V_{tub}}{q} \text{ pour } t > \tau_{tub} \quad (J.5)$$

$$C_{tub,2}(t) = C_0 \quad 0 < t < \tau_{tub} \quad (J.6)$$

où :

- $C_{tub,2}$ est la concentration à la sortie du second tubing en direction du photoréacteur (ppb);
- τ_{tub} , le temps de séjour de la solution dans le tubing (min).

Pour la zone tampon basse, l'équation devient :

$$q \cdot (C_{tub,2} - C_{TB}) = \frac{dC_{TB}}{dt} \cdot V_{TB} \quad (J.7)$$

$$\frac{C_{tub,2} - C_{TB}}{\tau_{TB}} = \frac{dC_{TB}}{dt} \text{ où } \tau_{TB} = \frac{V_{TB}}{q} \quad (J.8)$$

où :

- C_{TB} , la concentration à la sortie de la zone basse (ppb) ;
- τ_{TB} , le temps de séjour dans la zone de mélange du photoréacteur (min).

A la sortie de la zone basse du photoréacteur, le débit se divise de part et d'autre du support photocatalytique en débit q_1 et q_2 :

$$q = q_1 + q_2 \quad (J.9)$$

$$q = q \cdot F_1 + q \cdot F_2 \quad (J.10)$$

Equations dans lesquelles F_1 et F_2 complémentaires ($F_1 + F_2 = 1$) valent :

$$F_1 = \frac{V_{TI}}{V_{TI} + V_R} \text{ et } F_2 = \frac{V_R}{V_{TI} + V_R} \quad (J.11)$$

avec :

- q_1 , le débit circulant dans la zone tampon intermédiaire ($L \cdot \text{min}^{-1}$) ;
- q_2 , le débit circulant dans la zone réactionnelle ($L \cdot \text{min}^{-1}$) ;
- V_R , le volume de la zone réactionnelle du photoréacteur (L) ;
- V_{TI} , le volume de la zone tampon intermédiaire (L) ;
- F_1 , la fraction du débit de recirculation dans la zone tampon intermédiaire ;
- F_2 , la fraction du débit de recirculation dans la zone réactionnelle.

Grâce à ces relations, l'équation de bilan de masse sur la zone tampon intermédiaire vaut :

$$q_1 \cdot (C_{TB} - C_{TI}) = \frac{dC_{TI}}{dt} \cdot V_{TI} \quad (J.12)$$

$$\frac{C_{TB} - C_{TI}}{\tau_{TI}} = \frac{dC_{TI}}{dt} \text{ où } \tau_{TI} = \frac{V_{TI}}{q_1} \quad (J.13)$$

où :

- C_{TI} , la concentration à la sortie de la zone tampon intermédiaire (ppb) ;
- τ_{TI} , le temps de séjour dans la zone tampon intermédiaire (min).

Dans le cas de la zone réactionnelle, il est nécessaire de prendre en considération une cinétique réactionnelle. Dans ce cas-ci, nous allons considérer des cinétiques

générale, c'est-à-dire qu'elles prennent aussi bien en compte les phénomènes de photolyse que de photocatalyse.

$$q_2 \cdot (C_{TB} - C_R) - r \cdot V_R = \frac{dC_R}{dt} \cdot V_R \quad (\text{J.14})$$

$$\frac{(C_{TB} - C_R)}{\tau_R} - r = \frac{dC_R}{dt} \quad \text{où } \tau_R = \frac{V_R}{q_2} \quad (\text{J.15})$$

Ici, la cinétique globale r est considérée comme pouvant prendre les deux formes d'ores et déjà rencontrées (en photocatalyse) :

$$r = k_{obs} \cdot \frac{K_L \cdot C_R}{1 + K_L \cdot C_R} \quad (\text{J.16})$$

$$r = k \cdot C_R \quad \text{avec } k = k_{obs} \cdot K_L \quad \text{quand } K_L \cdot C \ll 1 \quad (\text{J.17})$$

avec :

- C_R , la concentration à la sortie de la zone réactionnelle (ppb);
- k , constante cinétique de la zone réactionnelle du pseudo-premier ordre ;
- k_{obs} et K_L , les paramètres cinétique du modèle de LH propres à la zone réactionnelle.

Enfin, la zone tampon haute engendre à nouveau un délai :

$$C_{TH}(t) = F_1 \cdot C_{TI}(t - \tau_{TI}) + F_2 \cdot C_R(t - \tau_{TI}) \quad \text{pour } t > \tau_{TI} \quad (\text{J.18})$$

$$C_{TH}(t) = C_0 \quad \text{pour } 0 \leq t \leq \tau_{TI} \quad (\text{J.19})$$

Comme il s'agit d'un système d'équations différentielles, des conditions initiales doivent être imposées. Ici, la condition initiale est générale, c'est-à-dire qu'au temps 0, la concentration vaut C_0 .