



HAL
open science

Photocatalyse hétérogène en réacteurs ouverts pour la gestion de la ressource solaire : expérimentations sur différents médias et modélisation

Chloé Dezani

► **To cite this version:**

Chloé Dezani. Photocatalyse hétérogène en réacteurs ouverts pour la gestion de la ressource solaire : expérimentations sur différents médias et modélisation. Modélisation et simulation. Université de Perpignan, 2020. Français. NNT : 2020PERP0018 . tel-03105379

HAL Id: tel-03105379

<https://theses.hal.science/tel-03105379>

Submitted on 11 Jan 2021

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par
UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Préparée au sein de l'école doctorale
Énergie et Environnement, ED305

Et de l'unité de recherche
PROMES-CNRS, UPR 8521

Spécialité : Sciences de l'Ingénieur

Présentée par **Chloé Dezani**

**Photocatalyse hétérogène en réacteurs
ouverts pour la gestion de la ressource
solaire : expérimentations sur différents
médiats et modélisation**

Soutenue le 1^{er} décembre 2020 devant le jury composé de

M. Stephan BROSILLON , Professeur, Université de Montpellier II	Rapporteur
Mme Valérie KELLER , Directrice de recherche, CNRS-ICPEES, Strasbourg	Rapporteuse
M. Jérémy PRUVOST , Professeur, Université de Nantes	Examinateur
Mme Caroline ANDRIANTSIFERANA , Maître de conférences HDR, Université Paul Sabatier	Examinatrice
M. Pierre NEVEU , Professeur, Université de Perpignan	Examinateur
M. Cyril Caliot , Chargé de recherche HDR, CNRS – LMAP, Pau	Invité
M. Gaël Plantard , Professeur HDR, Université de Perpignan	Directeur de thèse
M. Vincent Goetz , Directeur de recherche, CNRS-PROMES de Perpignan	Co-directeur de thèse

Avant-propos

Cette thèse a été rendue possible par l'obtention d'une bourse (n°2017-07-ED.305) du Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation. Des fonds issus du projet européen SUDOE Innovec'eau (ref : SOE1/P1/F0173) ont également permis son bon déroulement.

Je remercie en premier lieu Gaël Plantard et Vincent Goetz pour avoir dirigé ces travaux de thèse qui ont constitué une expérience dans le monde de la recherche, riche en apprentissages aussi bien sur le plan scientifique qu'humain.

J'adresse également mes remerciements aux membres du jury, Valérie Keller, Stephan Brosillon, Jérémy Pruvost, Caroline Andriantsiferana, Cyril Caliot et Pierre Neveu, pour les échanges que nous avons eus. Ceux-ci m'ont permis de prendre encore davantage de recul sur ces travaux.

Je souhaite remercier les nombreuses personnes qui ont contribué à ce travail à la fois expérimental et numérique. Je remercie dans ce sens le pôle technique du laboratoire : Emmanuel Hernandez, Jean-Jacques Huc, Erdanay Kurt et Jérôme Benard. Je remercie également Gilles Hernandez qui m'a aidée dès mon arrivée au laboratoire lors de mon stage de fin d'études.

J'adresse un grand merci à Christophe Armand qui m'a permis d'avancer plus sereinement dans mon travail de thèse sans avoir à me soucier de mon appareil d'analyse.

Concernant la partie optique, ces travaux ont également été l'occasion de collaborer avec Cyril Caliot que je remercie pour son travail et ses éclaircissements. J'adresse mes remerciements à Jean-François Cornet et Fabrice Gros pour leur aide ainsi qu'à Enrique Ribeiro mon camarade de thèse également concerné par cette thématique. Merci à Elie Nadal pour sa contribution sur le banc optique.

Je salue aussi tous ceux qui m'ont rendu service dans la réalisation de mes expériences, notamment Brice Reoyo-Pratz, Cédric Telegang Chekem et Bastien Guillaume. Par ailleurs cela a été un réel plaisir de les côtoyer. Je remercie particulièrement Brice pour son sens de l'organisation dans la salle de manips et ses conseils toujours appréciables.

Je tiens enfin à dédicacer cette thèse à Alexis Godefroy, Danielle Ngoue et Nouha Dkhili qui ont été mes camarades de thèse et véritables soutiens durant ces trois années.

Sommaire

Sommaire	1
Introduction générale	7
Chapitre 1 Chapitre bibliographique	13
Introduction	13
I Procédés de photo-oxydation sous conditions d'irradiation dynamique	15
I.1 Généralités sur les procédés de photo-oxydation	15
I.1.1 Les procédés d'oxydation avancée	15
I.1.2 Les procédés de photo-oxydation	16
I.1.3 Conclusion	19
I.2 Les procédés de photo-oxydation solaires	19
I.2.1 La ressource solaire	19
I.2.2 Procédés de photo-oxydation solaires	20
I.3 Gestion de la discontinuité de la ressource solaire	29
I.3.1 Fluctuations	29
I.3.2 Intermittence	30
I.4 Conclusion de la partie	31
II Vers un fonctionnement en mode continu du procédé de photocatalyse hétérogène	32
II.1 La photocatalyse hétérogène	33
II.1.1 Principe	33
II.1.2 Paramètres d'influence	34
II.2 Mise en forme du photo-catalyseur	36
II.2.1 Photo-catalyseur en suspension	36
II.2.2 Photo-catalyseur supporté	36
II.3 Le transfert radiatif dans un milieu hétérogène	38
II.4 La cinétique de photo-dégradation	40
II.4.1 Grandeurs pertinentes	40
II.4.2 Influence de la composition de l'effluent	42
II.4.3 Classification	44

II.4.4 Récapitulatif	49
I.5 Procédé de photocatalyse hétérogène en fonctionnement continu	50
II.5.1 Technologies de séparation	51
II.5.2 Modélisation d'un réacteur ouvert	55
II.6 Utilisation de composites dioxyde de titane/charbon actif pour la gestion des intermittences	59
II.6.1 Préambule	59
II.6.2 Utilisations des matériaux composites	60
II.6.3 Récapitulatif	63
Conclusion et objectifs de la thèse	68
Chapitre 2 Transfert radiatif dans les milieux hétérogènes	71
Introduction	71
I Introduction des notions de base du domaine des transferts radiatifs	72
I.1 Définitions des grandeurs photométriques	72
I.2 L'équation des transferts radiatifs (ETR)	75
I.3 La vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante	77
II Matériel et méthode	77
II.1 Les médias photo-catalytiques	78
II.1.1 Le dioxyde de titane en suspension	78
II.1.2 Mousse alvéolaire d'alumine revêtue de dioxyde de titane	82
II.2 Présentation du banc optique	86
II.2.1 Le banc expérimental	86
II.2.2 Le logiciel d'acquisition	87
II.3 Comment conduire des mesures expérimentales de transmittances	88
II.3.1 Protocoles	88
II.3.2 Mesures expérimentales	90
II.3.3 Choix du protocole	92
III Transfert radiatif dans la suspension	93
III.1 Calcul des propriétés radiatives par la théorie de Mie	94
III.2 Résolution de l'ETR par la méthode de Monte-Carlo	97
III.3 Validation du modèle à partir de mesures expérimentales	101

IV Transfert radiatif dans le matériau supporté	103
IV.1 Transfert radiatif en milieu poreux	103
IV.2 Identification des propriétés radiatives effectives de la mousse	106
V Calcul de la vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante dans les médias	111
V.1 Épaisseur optique	111
V.2 VVLAER dans la suspension	112
V.3 VVLAER dans la mousse	114
V.4 Comparaison optique des deux médias	116
Conclusion	117
Chapitre 3	119
Procédé de photocatalyse hétérogène en mode continu sous conditions d'irradiation dynamique	119
Introduction	119
I. Matériel et méthode	120
I.1 Le polluant d'étude : la caféine	121
I.1.1 Le polluant	121
I.1.2 Quantification par HPLC-UV	124
I.2 La source lumineuse	127
I.3 Montages expérimentaux de photo-dégradation	130
I.3.1 Photo-réacteur configuré pour la suspension	131
I.3.2 Photo-réacteur intégrant un matériau supporté	133
I.4 Expériences préliminaires de caractérisation de l'écoulement	135
I.4.1 Modèle hydrodynamique	135
I.4.2 Cas du matériau en suspension	136
I.4.3 Cas du matériau supporté	137
I.5 Réutilisations successives des médias et protocoles opératoires	138
I.5.1 Cas de la suspension	139
I.5.2 Cas du matériau supporté	144
II Résultats expérimentaux : fonctionnement et performances des réacteurs en mode continu	145

II.1 Application de conditions d'irradiation constante	145
II.2 Application de conditions d'irradiation variable	148
III Modélisation et validation du modèle	154
III.1 Cas de la suspension	154
III.1.1 Modèle cinétique en réacteur fermé	155
III.1.2 Réacteur ouvert : formulation et validation du modèle	159
III.2 Cas du supporté	163
III.2.1 Modèle cinétique	163
III.2.2 Cas du matériau supporté en réacteur ouvert	165
III.3 Comparaison des performances photo-catalytiques selon la mise en forme du catalyseur	167
IV Étude du fonctionnement en réacteur piston avec le dioxyde de titane supporté	171
IV.1 Montage expérimental et expériences préliminaires	171
V.1.1 Le réacteur en configuration piston	171
V.1.2 Expériences préliminaires d'écoulement	173
V.2 Réacteur piston : modélisation et validation	173
V.2.1 Modèle de convection-dispersion	174
V.2.2 Modèle de convection-dispersion avec un terme source	177
V.2.3 Application aux conditions d'irradiation dynamique	184
V.4 Comparaison RPA/piston	186
Conclusion	187
Chapitre 4 Procédé hybride de photocatalyse hétérogène et d'adsorption en fonctionnement continu	191
Introduction	191
I Capacités d'adsorption et régénération du composite	192
I.1 Mousse alvéolaire d'alumine revêtue de composite dioxyde de titane-charbon actif	193
I.1.1 Élaboration des particules de composite	193
I.1.2 Composite supporté	193
I.2 Isotherme d'adsorption en réacteur fermé et régénération	195

I.2.1 Protocoles	195
I.2.2 Résultats	197
I.3 Adsorption en réacteur ouvert	199
II Expériences préliminaires en réacteur ouvert	202
II.1 Charges/décharges avec stabilisation de la réponse du réacteur	202
II.2 Conclusions	204
III Gestion de l'intermittence en réacteur ouvert	205
III.1 Influence des conditions opératoires sur la capacité de traitement	206
III.2 Mise en évidence de la régénération	211
III.3 Comparaison avec une mousse TiO ₂	214
IV Discussion	216
IV. 1 Récapitulatif	216
IV.2 Verrous scientifiques	217
Conclusion	219
Conclusion générale	221
Références	226
Communications	245
Nomenclature	247
Annexes	250
Annexe A - Mise au point du système de maintien du TiO ₂ en suspension dans le réacteur ouvert	250
Annexe B - Résolution du modèle 1D de la convection-dispersion avec un terme source non linéaire.	256
Annexe C - Integral Formulation and Monte-Carlo Algorithms for Computing Transmittivity and Irradiance in a slab containing a semi-transparent media	260

Introduction générale

Depuis sa présence sur terre, l'Homme a considérablement modifié son environnement pour gagner en confort de vie. Son mode de vie, en particulier celui dit occidental, fait l'objet de débats dans la société en raison de ses conséquences délétères sur l'environnement, telles que le réchauffement climatique, la 6^{ième} extinction de la biodiversité ou encore la surexploitation des ressources de la Terre¹. L'eau est l'une de ces ressources vitales fortement impactée pour laquelle il est urgent d'en changer radicalement la gestion sans quoi « le monde devra faire face à un déficit hydrique global de 40 % dès 2030 » selon l'Organisation des Nations Unies². En France, moins de 1% des eaux usées traitées sont réutilisées, et ce dans le cadre de l'irrigation des cultures ou espaces verts³. Le souhait actuel est de parvenir à augmenter ce pourcentage, à l'image d'autres pays (l'Australie, la Californie, Chypre, l'Espagne, la Floride, Israël, la Jordanie, Malte ou Singapour) qui ont pour objectif de satisfaire 10 à 60% de leurs besoins en eau par la réutilisation des eaux usées traitées (REUT) (Barber et al., 2019; Inbar, 2007; Jodar-Abellan et al., 2019). La complexité de la tâche est de choisir la méthode de traitement selon l'application de la REUT afin de parvenir aux exigences de qualité de l'eau. La mise en place d'un système de circularité de l'eau génère en effet, outre l'acceptabilité sociale (Mukherjee and Jensen, 2020), une problématique majeure concernant le niveau de qualité des eaux usées traitées requis selon l'application⁴. Depuis plusieurs décennies, des substances dites micropolluants se retrouvent en sortie des stations d'épuration. Elles sont définies comme des substances présentes à des concentrations de l'ordre du microgramme ou nanogramme par litre, introduites par l'Homme, et pouvant nuire aux écosystèmes en raison de leur toxicité, persistance et bioaccumulation⁵. Ces micropolluants sont des pesticides, des molécules pharmaceutiques, des composés de l'industrie, etc. et représentent des milliers de molécules disséminées en permanence dans les eaux, dont les effets cocktail sont peu prévisibles (Luo et al., 2014).

L'objectif est d'une part de limiter leur dissémination dans l'environnement et d'autre part, de parvenir à des normes de qualité suffisante pour cycler l'eau (Mendret et al., 2019). Outre le fait que la solution la plus naturelle mais non des moindres, est de stopper le problème à la source (cas des pesticides par exemple en interdisant leurs usages ou des polluants pharmaceutiques en les traitant à la source (Joannis-Cassan et al., 2020)), de nombreuses technologies de traitement ont vu le jour. Ces technologies peuvent consister en une amélioration de la filière existante de traitement avec la mise au point de boues modifiées

(Julcour Lebigue et al., 2010) ou en la mise au point de nouvelles méthodes de post ou pré-traitement telles que les procédés d'oxydation avancée. Ces derniers présentent l'avantage d'être non sélectifs et peuvent ainsi dégrader la plupart des micropolluants bio-récalcitrants (Kanakaraju et al., 2018). La difficulté de la problématique est qu'il n'existe pas de méthode universelle et que la stratégie de dépollution dépend fortement de l'objectif de traitement et des coûts économiques associés. Les recherches travaillent ainsi sur l'intégration de stratégies afin d'optimiser la dépollution de cette ressource, telles que le couplage de différentes technologies ou procédés (Bustillo-Lecompte and Mehrvar, 2016; Malato et al., 2009; Mansas et al., 2020; Mendret et al., 2019; Oller et al., 2011; Roccamante et al., 2019; T-T Lim et al., 2011).

Ces travaux de recherche s'inscrivent parmi ceux portant sur les procédés d'oxydation avancée (POA) et portent en particulier sur le procédé de photocatalyse hétérogène en phase liquide. Ce procédé a la particularité de pouvoir être directement mis en œuvre à partir de la ressource solaire ce qui en fait un candidat d'intérêt d'un point de vue énergétique et durable. L'utilisation de la ressource solaire soulève en revanche de multiples contraintes technico-scientifiques. En effet, cette dernière se caractérise par sa disparité géographique (en termes de densité de flux), son caractère fluctuant à l'échelle de la journée ou de la saison (selon les conditions météorologiques ou le cycle terrestre) et son caractère intermittent à l'échelle du cycle jour/nuit (Bernard, 2004). À l'image des problématiques de production d'énergies dites renouvelables (éolien, solaire), ces caractéristiques spatio-temporelles impactent la capacité de traitement du procédé. Les études portant sur la possibilité de dégrader des polluants cibles par voie solaire sont très nombreuses (Guillard et al., 2003; Khan et al., 2012; Malato et al., 2002; Monteiro et al., 2015; Reoyo-Pratz et al., 2020; Salgado-Tránsito et al., 2015) et valident la faisabilité d'un traitement solaire. En revanche, la littérature de photo-oxydation comporte très peu d'études sur l'influence et la prise en compte de ces caractéristiques (fluctuations, intermittence) pour la gestion du procédé bien qu'elles soient identifiées par la communauté comme un verrou scientifique et technique pour envisager une application (Blanco-Galvez et al., 2006; Cabrera Reina et al., 2020; Zhang et al., 2018). D'autre part, les réacteurs de photo-oxydation solaires étudiés fonctionnent pour la plupart en mode batch et les travaux en mode continu sont très récents et concernent essentiellement le photo-fenton (Costa et al., 2020; De la Obra Jiménez et al., 2019). Les réacteurs de photocatalyse hétérogène en mode continu ont pour le moment été développés à l'échelle du laboratoire et sous conditions artificielles de

lumière. Le mode continu à l'échelle solaire et pilote en photocatalyse hétérogène constitue l'un des prochains enjeux de la recherche ainsi que la question qui en découle de la mise en place de stratégies de gestion de l'intermittence (Zhang et al., 2018).

Ces travaux de recherches portent ainsi, d'une part sur l'étude de la réponse d'un procédé de photocatalyse hétérogène en mode continu lors de l'application de consignes d'irradiation dynamiques (à l'image de la ressource solaire) et d'autre part, sur l'étude de la faisabilité d'une technologie de gestion de l'intermittence. L'intérêt fort sur le long terme de ces études, est le développement de stratégies de gestion du procédé solaire ce qui requiert au préalable, la prédiction de sa capacité de traitement.

Pour répondre au premier objectif, visant à décrire le fonctionnement d'un photo-réacteur ouvert, notre approche s'appuie sur l'acquisition de données expérimentales couplée à la modélisation de la capacité de traitement du réacteur. L'originalité de ces travaux réside dans l'écriture du couplage des phénomènes présents, en prenant en considération à la fois les aspects cinétique et radiatif dans un système ouvert et soumis à des irradiations dynamiques. La première partie de l'étude s'appuie donc sur la mise au point d'un photo-réacteur pouvant fonctionner en mode batch ou continu, et de type parfaitement agité ou piston. Elle comprend l'acquisition de données expérimentales sous différentes conditions opératoires et en particulier, sous des consignes dites dynamiques, représentatives de fluctuations journalières d'ensoleillement. La deuxième étape est le développement d'un modèle permettant de décrire la capacité de traitement des photo-réacteurs selon les consignes appliquées. La mise au point d'un tel modèle se décline en plusieurs étapes. La première consiste à représenter correctement le transfert radiatif dans le milieu hétérogène réactif car celui-ci est le moteur de la réaction de photo-oxydation. Dans la littérature, cet aspect est relativement mature dans le cas des photo-catalyseurs sous forme de particules mais fait l'objet de recherches actuelles dès lors que la géométrie ou la composition du photo-catalyseur se complexifie. Durant ces travaux, des approches existantes ont été retenues pour décrire le transfert radiatif dans le cas du photo-catalyseur sous forme particulaire et sous forme supportée. La seconde étape d'établissement de ce modèle, consiste à déterminer la cinétique locale de photo-dégradation. Celle-ci est directement reliée à la quantité locale de photons absorbés par le média photo-catalytique. L'écriture d'une cinétique de photo-dégradation locale intégrant cette grandeur, reste minoritaire dans la littérature dédiée à la photo-oxydation qui comporte des lois cinétiques intégrant de façon simplifiée le transfert radiatif. Une fois le comportement

hydrodynamique du réacteur ouvert déterminé, la dernière étape consiste à valider et exploiter le modèle, qui représente un couplage entre des modèles hydrodynamique, cinétique et radiatif, à partir d'expériences de photo-dégradation en réacteur ouvert. Ce modèle permet *in fine* la prédiction de la capacité de traitement d'un photo-réacteur ouvert soumis à des consignes dynamiques de traitement imposées par la ressource solaire dynamique par nature.

La seconde partie de cette étude porte sur une solution de gestion de l'intermittence et de la discontinuité solaire. La solution proposée passe par l'utilisation d'un composite combinant deux fonctionnalités : le stockage des polluants lors des phases nocturnes et la dégradation des composés lors de phases d'irradiation. Cette double-fonctionnalité est permise par un matériau composite adsorbant/photo-catalyseur. L'objectif est de diminuer les fluctuations de concentration en sortie du procédé, liées aux fluctuations de la ressource solaire. Les matériaux composites ont été fortement développés dans la littérature ainsi que les procédés d'élaboration mais essentiellement en vue d'améliorer l'efficacité de traitement ou d'apporter une solution alternative de régénération des charbons actifs (MiarAlipour et al., 2018).

Afin d'arriver aux objectifs énoncés issus des verrous identifiés dans la littérature, le manuscrit de thèse se décline selon les quatre chapitres suivants.

Le **premier chapitre** concerne le positionnement du sujet par rapport à l'état de l'art. Il se divise en deux parties. La première, plus générale, énonce les mises en œuvre des procédés d'oxydation avancée utilisant l'énergie solaire, que sont la photocatalyse hétérogène et le photo-fenton, et met avant leurs spécificités et verrous. Elle est clôturée par une section dédiée à la problématique de la gestion du flux solaire dans la littérature des procédés de photo-oxydation. La seconde partie du chapitre se recentre sur le procédé étudié et constitue une synthèse des verrous associés au développement de la photocatalyse hétérogène en fonctionnement continu. Ces verrous sont aussi bien techniques que scientifiques et sont abordés tout au long du manuscrit. La dernière section est dédiée à un état de l'art sur les utilisations actuelles des matériaux composites adsorbant/photo-catalyseur.

Le **deuxième chapitre** porte sur la représentation du phénomène radiatif dans le milieu réactionnel qui constitue une étude à part entière. La modélisation du transfert de photons est en effet la première brique d'établissement d'un modèle complet du procédé de photocatalyse hétérogène. Elle permet de modéliser par la suite la cinétique de photocatalyse

hétérogène. Ce deuxième chapitre fournit en premier lieu une introduction des prérequis du domaine des transferts radiatifs. Ensuite, il présente la mise au point du banc de mesures des photons absorbés par le milieu hétérogène puis enfin il s'étend sur le développement et la validation du modèle de transfert radiatif. Il permet in fine le calcul de la puissance locale absorbé dans le milieu hétérogène réactif. Deux mises en forme de médias sont étudiées que sont le dioxyde de titane sous sa forme originelle particulaire et le dioxyde de titane supporté sur une mousse alvéolaire macroporeuse.

Le **troisième chapitre** concerne la mise en œuvre du procédé de photocatalyse hétérogène en fonctionnement continu et le développement d'un modèle de représentation associé. Dans un premier temps sont présentés les montages expérimentaux de photodégradation. Sont ensuite fournis et commentés les résultats expérimentaux de photodégradation du polluant d'étude, la caféine, selon les conditions opératoires. L'influence du débit volumique ou encore de la densité de flux de photons incidents est étudiée. Des consignes d'irradiation dynamiques, représentatives de journée réelle d'ensoleillement sont appliquées. Un modèle est développé et validé à partir de ces données expérimentales, pour les deux configurations de photo-réacteurs étudiés, que sont le réacteur parfaitement agité et le réacteur piston.

Le **quatrième chapitre** constitue une étude expérimentale préliminaire sur la faisabilité de l'utilisation du composite adsorbant/photo-catalyseur dans le procédé en mode continu pour la gestion des intermittences. Ce composite est étudié sous une forme supportée afin de s'affranchir de la problématique de séparation. Dans un premier temps, la capacité du composite à stocker les polluants est déterminée ainsi que l'influence du phénomène d'adsorption sur la mise en régime permanent du réacteur. L'activité photo-catalytique du composite est ensuite mise en évidence. La capacité à s'auto régénérer est finalement investiguée par l'application de consignes cycliques à l'image du cycle jour/nuit. Une brève comparaison de la capacité de traitement globale du réacteur ouvert contenant soit le média adsorbant/photo-catalyseur soit le media photo-catalyseur est établie. Ce chapitre se termine par un récapitulatif des résultats de cette étude essentiellement expérimentale et ouvre une discussion sur l'aspect modélisation des transferts couplés.

Enfin ce manuscrit se clôture par une synthèse générale des différents résultats obtenus et une énonciation des perspectives d'études.

Chapitre 1

Chapitre bibliographique

Introduction

La multiplicité et la diversité des micropolluants bio-récalcitrants présents dans les eaux de surface, les eaux souterraines, les eaux de consommation et en sortie de station d'épuration - ainsi que leur origine anthropique, n'est plus à démontrer de nos jours et ce à l'échelle mondiale (Luo et al., 2014). Ces micropolluants peuvent être classés selon les catégories ou familles suivantes : les produits pharmaceutiques (diclofénac, carbamazépine, etc.), les produits dits du quotidien (crèmes solaires, produits ménagers, caféine, etc.), les hormones stéroïdiennes (œstrogènes, etc.), les surfactants (nonylphénol, etc.), les produits chimiques issus d'industries (bisphénol, etc.) et les pesticides (atrazine, diuron, etc.). À ce jour, en France et dans l'union européenne, il n'existe aucune obligation de traiter ces polluants bio-récalcitrants avant leur rejet dans le milieu naturel par les sorties de STEP. Seules 45 substances dites « substances dangereuses prioritaires » (d'après la directive 2013/39/UE) sont soumises à une réglementation de la Directive Cadre de l'Eau. Celle-ci impose « une réduction progressive » et une « suppression sur le long terme ». Ainsi, les méthodes d'élimination ou de séparation des micropolluants référencées dans la littérature sont rarement mises en œuvre à l'échelle industrielle. Ce sont les procédés de coagulation-floculation, les procédés membranaires, les procédés d'adsorption (charbon actif en suspension dit PAC ou granulés dit GAC) et enfin les procédés d'oxydation avancée (POA) (Luo et al., 2014). De plus, il n'existe aucune méthode de référence d'élimination de ces micropolluants et ce en raison de leurs diversités et de leurs multitudes. La plupart font encore l'objet de nombreuses recherches et des stratégies d'élimination des polluants bio-récalcitrants seraient à développer au cas par cas (Malato et al., 2009). Parmi les POA qui se sont développées à plus grande échelle se trouve l'ozonation (Glaze, 1987) et les procédés UV-C (Cédat, 2016). Ces derniers sont mis en œuvre essentiellement dans le cadre de la potabilisation ou la désinfection de l'eau (éliminations des agents pathogènes, virus, bactéries, etc.) et non pas en

tant que méthodes de traitement tertiaire (Malato et al., 2009). Elles se sont développées car elles sont très efficaces contre les agents infectieux et plus sûres que la filtration qui est également utilisée (Malato et al., 2009). Les autres POA sont aujourd’hui encore à l’état de recherche et développement notamment en raison de verrous scientifiques ou techniques qui freinent leur développement à plus grande échelle (Kanakaraju et al., 2018). L’un des objectifs est d’utiliser, lorsque c’est possible, le rayonnement solaire comme source énergétique principale pour assurer le fonctionnement du POA. Cette option permettrait de rendre les procédés plus durables, et moins coûteux et énergivores (Zhang et al., 2018). L’une des problématiques soulevées concerne alors la gestion de l’intermittence de la ressource solaire lors de la mise en œuvre du procédé. Généralement, les solutions consistent à utiliser le rayonnement pendant les phases d’ensoleillement pour produire des radicaux. Lorsque le rayonnement est insuffisant (phase nocturne), les eaux peuvent être stockées ou bien le traitement n’a pas lieu. Ainsi, ces technologies ont principalement été étudiées selon un fonctionnement batch. La question se pose de savoir s’il est possible d’assurer un traitement continu – c’est-à-dire alimenter le photo-réacteur en permanence - pendant les phases diurnes. Il s’agit également de savoir comment l’oxydation se déroule sous des conditions d’irradiation dynamiques : par exemple lorsque la ressource solaire varie au cours de la journée d’ensoleillement. Sur ce point et à l’heure actuelle, la littérature et les travaux rapportés sur les procédés solaires assurant un traitement en mode continu sont très marginaux. Leur développement est cependant primordial dans le cadre d’une future application industrielle (De la Obra Jiménez et al., 2019).

La première partie de ce chapitre bibliographique est consacrée à l’état de l’art sur les POA solaires. En premier lieu sont définis les POA dont la source d’énergie est le rayonnement : ce sont des procédés de photo-oxydation. Les caractéristiques de ces procédés, dont fait partie la photocatalyse hétérogène, sont présentées afin de dégager ceux qui sont applicables en conditions solaires. Ensuite les mises en œuvre (mode opératoire, géométrie, etc.) des procédés de photo-oxydation solaires sont exposées. La dernière section se concentre sur la question de la gestion de l’intermittence et des fluctuations de la ressource solaire dans le cadre de la mise au point de procédés solaires de photo-oxydation.

La deuxième partie du chapitre se focalise sur la photocatalyse hétérogène, qui est le procédé étudié lors de ces travaux, et dans le cas particulier d’un fonctionnement en mode continu. Le principe général de la photocatalyse est d’abord présenté afin de définir les

mécanismes ayant lieu. Une deuxième section présente les mises en forme possibles du photocatalyseur et leurs intérêts. Les sections suivantes sont consacrées à l’aspect modélisation du procédé de photocatalyse hétérogène en mode continu. Cette représentation requiert tout d’abord de déterminer la quantité de photons absorbés par le milieu réactionnel hétérogène, cette quantité étant le moteur du processus photo-catalytique. Les modèles de la cinétique de photo-dégradation employés dans la littérature sont ensuite exposés avec leurs hypothèses. Ensuite, un état de l’art des procédés de photocatalyse hétérogène fonctionnant en mode continu est effectué afin de mettre en avant les contraintes techniques liées à leurs développements. La modélisation de la capacité de traitement dans le cas spécifique d’un réacteur ouvert est finalement traitée. Enfin, en dernier lieu, la problématique de la gestion de l’intermittence dans le cas spécifique d’un procédé solaire de photocatalyse hétérogène en fonctionnement continu est abordée en se basant sur l’état de l’art. Un regard particulier sera porté sur l’utilisation de composites adsorbant/photo-catalyseur afin d’assurer le stockage des polluants en l’absence de rayonnement.

I Procédés de photo-oxydation sous conditions d’irradiation dynamique

Cette section détaille les POA qui peuvent prétendre à l’utilisation directe du rayonnement solaire et les contraintes techniques et scientifiques associées. Celle de la gestion de l’intermittence qui nous intéresse particulièrement, fait l’objet de la dernière section de cette partie. L’objectif est de dresser un état de l’art de l’avancée des POA dit solaires et des verrous associés en particulier celui de la gestion de l’intermittence.

I.1 Généralités sur les procédés de photo-oxydation

I.1.1 Les procédés d’oxydation avancée

Le principe des procédés d’oxydation avancée (POA) est de générer des radicaux libres par différentes sources d’énergie (énergie chimique (Babuponnusami and Muthukumar, 2014), thermique (Telegang Chekem et al., 2020), radiative ou acoustiques (Liao et al., 2010)) utilisées directement ou indirectement (via un média) et parfois combinées (Kanakaraju et al., 2018). Les principaux radicaux libres générés ont un pouvoir oxydant qui permet de dégrader de très nombreux polluants bio-récalcitrants à condition qu’ils soient de nature

organique. Ce sont principalement les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ et le radical superoxyde $\text{O}_2\bullet^-$ qui sont générés (Muruganandham et al., 2014). Les POA sont également qualifiés d'homogène ou d'hétérogène selon l'état physique du média énergétique (dilué ou solide) par rapport à l'effluent à traiter qui est un fluide (gaz/liquide) (Muruganandham et al., 2014). Outre la nature de l'énergie d'activation mise en jeu, les POA peuvent, par exemple, être classifiés comme suit (Miklos et al., 2018) :

- Ceux qui utilisent le principe de la photolyse (la photolyse UV ; la photolyse « combinée » UV/ H_2O_2) ;
- Ceux qui utilisent l'ozone (l'ozonation simple O_3 ; $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; O_3/UV)
- Ceux qui utilisent les ions ferreux (le fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$; le photo-fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; le photo-électro-fenton).

Ce sont des procédés réalisables pour la majorité à pression et température ambiantes, exceptés le fenton et photo-fenton (Rahim Pouran et al., 2015). Le pH est un paramètre opératoire d'importance car il change la chimie de surface des molécules ce qui oriente, déclenche ou inhibe certaines réactions chimiques. La concentration en oxydant ou catalyseur ; la densité du flux de photons quand elle est utilisée, et la composition du milieu qui peut, entre autres, inhiber ou améliorer les réactions mises en jeu, sont également des grandeurs qui influencent de manière importante les performances des POA (Oturán and Aaron, 2014).

I.1.2 Les procédés de photo-oxydation

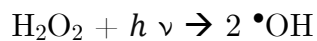
Les POA qui utilisent comme source d'énergie le rayonnement, sont les procédés dits de photo-oxydation ou photochimiques. Ils sont reconnus comme étant plus efficaces que les procédés faisant uniquement intervenir de l'énergie chimique et ont ainsi été très étudiés pour la dépollution de l'eau (Oturán and Aaron, 2014). Une présentation succincte de ces procédés est donnée ci-après afin d'identifier ceux qui sont adaptés à l'utilisation directe de la ressource solaire. Quelques-unes de leurs caractéristiques principales sont fournies et leurs avantages/inconvénients principaux sont soulignés.

- **La photolyse (UV) et la photolyse dite combinée (UV/ H_2O_2)**

La photolyse est une réaction photo-induite et l'énergie est directement utilisée sans média. La réaction a lieu si et seulement si l'élément absorbe un photon faisant passer les atomes d'un état énergétique stable à un état excité pouvant conduire, si l'énergie du photon

est suffisante, à la rupture des liaisons atomiques (Rifai, 2013). Des paramètres photochimiques peuvent être étudiés pour connaître la capacité d'une molécule à se photolyser : le coefficient d'extinction molaire (capacité des molécules à absorber le rayonnement) et le rendement quantique qui exprime le nombre de molécule photo-converties par unité de photons absorbés) (Rifai, 2013).

La photolyse combinée repose sur l'ajout d'hydrogène peroxyde H_2O_2 dans le milieu qui en absorbant des photons compris entre 200 et 300 nm génère des radicaux libres $\bullet\text{OH}$ suivant le mécanisme principal (Kanakaraju et al., 2018) :



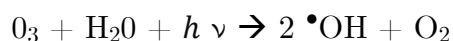
L'inconvénient de ce processus est qu'il nécessite des quantités importantes d' H_2O_2 pour être efficace (Oturán and Aaron, 2014) sans pour autant dépasser un seuil au-delà duquel H_2O_2 agit comme un inhibiteur (Cédât, 2016) et qu'il fonctionne dans le domaine des UV-C, qui comme il sera développé en partie II.2.1, n'arrivent pas à la surface de la terre (Wald, 2018).

La photolyse quant à elle, est communément utilisée dans les procédés de traitement de l'eau pour la désinfection (Cédât, 2016). Le rayonnement utilisé appartient à la gamme UV-C également car c'est la gamme spectrale adaptée pour détruire les micro-organismes. Ce traitement a l'avantage de ne pas modifier les paramètres physico-chimiques de l'eau contrairement aux traitements conventionnels qui utilisent le chlore. En revanche, il est coûteux car l'UV-C est généré artificiellement par des lampes basses et moyennes pression. Son efficacité dépend de la dose d'UVC appliquée et de la nature des microorganismes. Les UV-C fonctionnent également sur d'autres types de molécules organiques bio-récalcitrantes (les pharmaceutiques, les pesticides, les hormones) mais les doses UV nécessaires sont beaucoup plus élevées que pour la désinfection (Cédât, 2016). Les études présentées sont généralement en conditions maîtrisées avec une molécule dans de l'eau pure et l'influence d'un effet matrice ou de la photolyse indirecte (ex : des espèces présentes qui génèrent des radicaux libres) est peu relatée.

- **L'ozonation-photolyse (O_3/UV) et la péroxonation-photolyse**

L'ozonation est un procédé de traitement utilisé depuis nombreuses années dans des stations d'épurations à travers le monde (dès 1940) à l'origine pour la désinfection de l'eau

puis pour de nombreux composés organiques bio-récalcitrants car il fonctionne sur de nombreuses molécules (Wang and Chen, 2020). En revanche la minéralisation est souvent faible avec ce procédé et conduit à la formation de sous-produits toxiques c'est pourquoi il a été combiné entre autres, au rayonnement UV ou encore à H_2O_2 . L'ozonation-photolyse peut être utilisée pour une gamme de 200 jusqu'à 360 nm et est avérée plus efficace que O_3 seul (Oturán and Aaron, 2014). Le mécanisme principal est le suivant :



- **Le photo fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) et le photo-électro-fenton**

Le photo fenton permet davantage de production de radicaux libre que le fenton (Babuponnusami and Muthukumar, 2014). Lors de la réaction fenton (1), l'ion Fe^{2+} réagit avec le peroxyde d'hydrogène pour former des radicaux hydroxyles. Dans le cas du photo fenton, l'UV permet la précipitation du catalyseur Fe^{3+} en ion Fe^{2+} suivant la réaction (2) pour former le radical $\bullet\text{OH}$, et par la suite la décomposition de H_2O_2 en radical $\bullet\text{OH}$ suivant la réaction fenton (1).



De nombreux autres mécanismes réactionnels ont lieu, et continuent de faire l'objet de recherche à l'heure actuelle notamment au sujet de l'influence de la longueur d'onde (Oturán and Aaron, 2014) . L'inconvénient majeur est l'abaissement du pH du milieu réactionnel ce qui demande des ajustements en produits chimiques et rend le procédé couteux. Le pH optimal se situant autour entre 2,8 et 3,5 (Oturán and Aaron, 2014). De plus, ce procédé conduit à la formation de boues ferreuses même si elles sont plus réduites que dans le cas du fenton (Zhang et al., 2018). Ces dernières doivent alors être séparées de l'effluent traité (Rahim Pouran et al., 2015). Il peut avoir lieu sur une large gamme spectrale allant jusqu'à 600 nm (Chong et al., 2010) ce qui fait qu'il peut utiliser jusqu'à 40 % du spectre solaire incident.

- **La photocatalyse-hétérogène (TiO_2/UV)**

Ce procédé constitue le cœur du travail expérimental et du travail théorique présentés dans ce manuscrit. Il est détaillé en partie II.

I.1.3 Conclusion

Pour conclure cet inventaire succinct, de nombreuses méthodes photochimiques ont été développées dans la littérature. Certaines sont très efficaces autant pour dégrader que minéraliser les sous-produits (la photolyse sous UV-C), d'autres sont très efficaces pour dégrader un grand nombre de polluants mais restent susceptibles de générer des composés toxiques ou encore des boues ferreuses (photo fenton). En revanche, tous les procédés de photo-oxydation listés ne peuvent prétendre à l'utilisation de la ressource solaire. La photolyse fonctionne sous UV-C et n'a de ce fait, pas été étudiée à notre connaissance pour des applications solaires de dépollution de l'eau. L'ozonation combinée à l'UV a une gamme d'activation qui s'arrête à 360 nm. Ce sont donc majoritairement le photo-fenton et la photocatalyse qui sont considérés comme étant les plus prometteurs pour une utilisation de l'énergie solaire en raison de gammes spectrales qui comprennent les UV-B et A, voire le visible (Zhang et al., 2018). Ils ont par conséquent été les plus étudiées à partir des années 90 pour des applications solaires de dépollution de l'eau.

I.2 Les procédés de photo-oxydation solaires

I.2.1 La ressource solaire

La lumière solaire reçue à la surface de l'atmosphère terrestre (AM0) a un spectre d'émission compris entre 115 et 4200 nm (Bernard, 2004). En raison d'un filtrage par les différentes couches atmosphériques traversées, le spectre lumineux atteignant la surface terrestre est réduit à des longueurs d'onde allant de 300 à 2500 nm (Goswami et al., 2000).

Le rayonnement solaire global atteignant la surface de la terre résulte de la somme de deux types de rayonnement : le rayonnement direct et le rayonnement diffus. Le rayonnement solaire ayant atteint la surface de la terre sans avoir été dévié par des nuages ou autres composés présents dans l'atmosphère est le rayonnement direct. Le rayonnement ayant subi des déviations est diffus. Les parts respectives de ces rayonnements dépendent des conditions climatiques et notamment de la présence de nuages (Wald, 2018).

Des mesures de standards du spectre solaire ont été établies en fonction de l'épaisseur de masse atmosphérique traversée (Bernard, 2004). Ainsi, le spectre du rayonnement solaire mesuré à l'extérieur de l'atmosphère est appelé AM0, le spectre mesuré à la surface de la terre

lorsque le soleil se trouve au zénith est le spectre AM1. L'épaisseur de la masse atmosphérique traversée dépendra de l'angle d'inclinaison du soleil. Par exemple, lorsque le soleil se trouve à un angle zénithal de 37° la masse atmosphérique traversée est 1,5 fois plus importante (AM1,5) que celle traversée lorsque le soleil est au zénith (d'après les ASTM ("Standard Tables for References Solar Spectral Irradiance at Air Mass 1.5: Direct Normal and Hemispherical for a 37° Tilted Surface (Withdrawn 2005)").

Sur la plage spectrale atteignant la surface terrestre (de 300 nm à 2500 nm), trois domaines sont distingués : le rayonnement ultraviolet (UV), le rayonnement visible (VIS) et le rayonnement infrarouge proche et moyen (IR). Dans le cas du spectre AM1, le rayonnement ultra-violet s'étend de 200 à 380 nm environ et représente une densité de flux maximum de 50 W.m^{-2} , le rayonnement visible de 380 à 720 pour 450 W.m^{-2} et l'IR proche et moyen terrestre de 700 nm à 2500 nm à soit 550 W.m^{-2} . La somme de ces rayonnements représente une densité de flux de 1000 W.m^{-2} . Ces densités de flux sont des maximums obtenus pour des conditions d'ensoleillement, d'orientation et d'inclinaison solaires optimales.

Les UV se décomposent en UVA allant de 320 à 380 nm et représentant 95% de la part énergétique des UV (soit 95% des 5% du spectre solaire reçu en surface de la terre) ; en UVB allant de 280 à 320 nm ; et en UV-C en deçà de 280 nm qui sont filtrés par les couches atmosphériques, donc qui n'atteignent pas la surface de la terre (Bernard, 2004).

La ressource solaire est donc polychromatique et fonction des cycles naturels du jour et de la nuit ainsi que des cycles saisonniers. Elle est par conséquent fluctuante, intermittente tout au long de l'année même si des moyennes d'ensoleillement mensuelles répétables peuvent être établies d'une année à l'autre. De plus, le rayonnement incident peut être de nature diffuse ou directe. L'angle d'incidence sur terre doit être pris en compte dans la mesure de l'ensoleillement car il impacte sa valeur.

I.2.2 Procédés de photo-oxydation solaires

Comme discuté en partie I.1.3, la photocatalyse hétérogène et le photo-fenton sont adaptés à une utilisation directe du rayonnement solaire. En raison de principes de fonctionnement différents, les problématiques scientifiques et techniques pour des applications solaires différent entre ces deux technologies. Elles sont présentées par la suite pour chacun des deux procédés puis synthétisées en dernier lieu.

I.2.2.1 La photocatalyse hétérogène solaire

Les procédés de photocatalyse hétérogène solaire ont été développés dès les années 1990 (Malato et al., 2009). Plusieurs verrous considérés comme freinant leur développement, ont alors été identifiés.

Tout d'abord, en ce qui concerne l'**aspect matériau**, l'un des objectifs de la recherche est d'améliorer l'efficacité photo-catalytique des semi-conducteurs solides car ceux-ci sont jugés comme ne produisant pas assez de radicaux libres (Blanco-Galvez et al., 2006). Les voies explorées sont soit de modifier la morphologie du semi-conducteur soit de modifier sa nature chimique (Chang et al., 2016; Pelaez et al., 2012). La modification de la morphologie a pour but d'augmenter la surface développée du photo-catalyseur afin d'augmenter sa surface de captation du rayonnement incident. Pour ce faire différentes mises en forme de semi-conducteurs se sont développées. Cet aspect est développé plus en détail en section II.2. Les modifications chimiques ont pour but d'élargir la bande spectrale d'absorption du rayonnement des semi-conducteurs et/ou de limiter le phénomène de recombinaison de charges car il diminue l'efficacité photo-catalytique. Dans le premier cas, l'objectif est de créer des photo-catalyseurs fonctionnels dans le domaine du proche visible afin d'intensifier l'utilisation de la ressource solaire. En effet, les photo-catalyseurs les plus efficaces (tels que le dioxyde de titane) ont une zone d'activation dans la gamme UV-A du rayonnement solaire (Pelaez et al., 2012) qui représente seulement 5% de la part énergétique du spectre terrestre incident (et plus précisément 95 % de ces 5 %) contre 40% dans le visible. Pour parvenir à rendre les photo-catalyseurs actifs dans le domaine du visible, ceux-ci sont soit dopés avec d'autres éléments (tels que par exemple des métaux ou du nitrogène (Fujishima et al., 2008; Mozia, 2010; Rosset, 2017)) soit hybridés entre eux (par exemple ZnO/TiO₂ (Marcì et al., 2001)). Le dopage peut également permettre de limiter le phénomène de recombinaison de charges. Autrement le couplage d'un photo-catalyseur avec un adsorbant (charbon, alumine, zéolite, silice) peut être employé (MiarAlipour et al., 2018). Quelle que soit la voie adoptée, le but est d'augmenter l'efficacité du processus photo-catalytique afin de réduire les coûts du procédé global.

En ce qui concerne l'**aspect procédé**, différentes géométries de réacteurs photo-catalytiques solaires ont été développées. Les réacteurs solaires peuvent être classés en deux catégories : les réacteurs à flux concentrés que sont les collecteurs paraboliques ("parabolic

through collectors" dits PTC) et les réacteurs à flux non-concentrés, que sont les réacteurs plan ("inclined plate collectors" dits IPC) et les réacteurs tubulaires avec des miroirs paraboliques doubles ("compound parabolic collector" dits CPC) (**Figure 1-1**).



Figure 1-1 Dessins des réacteurs solaires PTC, CPC et IPC (Zhang et al., 2018).

Les **réacteurs à flux concentré** sont les premiers réacteurs solaires de photocatalyse apparus dans les années 80 (Blanco-Galvez et al., 2006; Malato et al., 2015). Ils sont constitués de tubes qui sont irradiés grâce à des collecteurs qui réfléchissent et concentrent les rayons directs sur des tubes placés dans le plan focal. Les collecteurs s'orientent selon la trajectoire du soleil (système de tracking) ce qui rend le procédé coûteux. Ce design est issu des réacteurs des centrales thermiques dont le but est de chauffer un fluide selon le même principe. Dans le cas d'un processus de photo-dégradation, le fait de travailler sous une forte densité de flux de photons tend à diminuer l'efficacité photo-catalytique de ces derniers (Malato et al., 2009). De plus, seule la part directe du rayonnement solaire peut être concentrée ce qui rend ce type d'installation peu efficace pour une grande partie de conditions météorologiques (Spasiano et al., 2015). Ces réacteurs ont donc rapidement été remplacés dans les années 90 par les réacteurs à flux non-concentrés reconnus comme plus efficaces et moins coûteux.

Parmi les **réacteurs à flux non-concentrés**, se trouve les réacteurs plans orientés. Contrairement aux PTC, ils collectent l'ensemble du flux émis par le soleil par une mise en œuvre simple et peu coûteuse, consistant en une position fixe orientée face au soleil (sans système de tracking). En revanche, la plupart du temps l'écoulement est laminaire pour cette géométrie ce qui ne favorise pas le transfert matière. De plus son orientation est fixe ce qui peut la rendre moins efficace pour capter la lumière toute la journée. Finalement les réacteurs CPC qui sont à flux non-concentrés, sont ceux reconnus comme étant les plus efficaces. Ils collectent l'ensemble du rayonnement comme les IPC, assurent des conditions turbulentes

pour le transfert de masses comme les PTC, n'ont pas de système de suivi du soleil (donc sont moins coûteux) et sont jugés très efficaces car ne concentrant pas le flux incident contrairement aux PTC. Ce sont les réacteurs à échelle pilote les plus couramment étudiés et plusieurs revues (Chong et al., 2010; Zhang et al., 2018) font l'inventaire d'articles à ce sujet.

De façon générale, les réacteurs solaires restent peu mis en œuvre comparés aux réacteurs à rayonnement artificiel. Ils sont principalement mis en œuvre à l'échelle pilote en mode batch. Dans un article de revue, les auteurs Malato et al. (Malato et al., 2015) ont établi un graphique de l'amplitude des publications ces 20 dernières années (**Figure 1-1**). En photocatalyse elles augmentent constamment et progressivement en ce qui concerne la photocatalyse solaire.

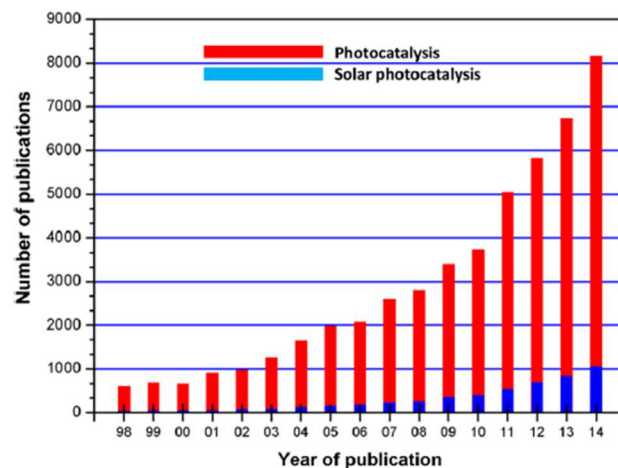


Figure 1-2 Publications en photocatalyse (Malato et al., 2015).

Ci-après, un bref **état de l'art des réacteurs solaires plan à flux non concentrés** est dressé. L'ensemble des travaux et outils numériques mis en place dans le cadre de ce doctorat a en effet été réalisé sur la base de cette géométrie (à l'échelle laboratoire). L'inconvénient majeur de cette géométrie est lié à la gestion de l'écoulement qui est généralement laminaire. C'est pourquoi elle est généralement utilisée pour les petites applications (Zhang et al., 2018). Les réacteurs plan à flux non concentrés se trouvent sous les configurations suivantes (Bahnmann, 2004; Malato et al., 2002) :

- Les réacteurs à films ruisselants ("free-falling film" ou "thin filmed fixed-bed reactors" TFFBR) pour lesquels le fluide coule en film sur la surface d'un catalyseur supporté et est en contact direct avec l'atmosphère (**Figure 1-3**).
- Les réacteurs à double parois dits « pressurized flat plate » ou « double skin sheet reactor, DSSR» pour lesquels le fluide s'écoule entre deux plaques sans contact direct avec l'atmosphère.
- Les mares solaires ("solar ponds") qui sont simplement des bassins directement ouverts sur l'atmosphère.



Figure 1-3 Exemple de réacteur plan de la plateforme solaire d'Almeria (Bahnemann, 2004).

Le **Tableau 1-1** dresse un inventaire des procédés solaires de type réacteurs plan après 2000. Cette technologie a été très étudiée entre les années 90 et 2000 et a fait ensuite l'objet de quelques études qui sont listées. Les procédés répertoriés sont tous conduits en mode batch et ont concernés la dégradation de colorants dans des TFFBR (Damodar et al., 2007; Zayani et al., 2009) ou de pathogènes (Khan et al., 2012) ainsi que de phénols et pesticides (Feitz et al., 2000; Guillard et al., 2003). Ces articles ont comparé la mise en forme du dioxyde de titane (en suspension ou supporté ou vrac (Damodar et al., 2007; Feitz et al., 2000; Guillard et al., 2003) ou le type de réacteur (géométrie des réacteurs IPC entre elles (Feitz et al., 2000) ou IPC et CPC (Guillard et al., 2003)).

Références	Polluants et concentrations	Réacteurs	Mise en forme du photo-catalyseur	Capacités
(Feitz et al., 2000)	Solution de phénol à 2 mg/L	Un réacteur ondulé, horizontal et un réacteur incliné à 20°	TiO ₂ en vrac (anneaux de Raschig) sur 6,5 cm de profondeur et TiO ₂ supporté à 5 g/m ²	140 mg.m ⁻² .h ⁻¹ et 20 mg.m ⁻² .h ⁻¹ . Le réacteur vrac est plus performant.
(Guillard et al., 2003)	Chlorophénol, pesticides et colorants de l'industrie textile	Un réacteur incliné à 37° à 21 marches comparé à un CPC à 22 L de surface irradiée	1,36 m ² de catalyseur supporté et du TiO ₂ en suspension	Selon le polluant c'est le CPC ou le réacteur plan le plus efficace. La régénération du catalyseur supporté se fait entre chaque expérience par un rinçage d'eau pure pendant 1h.
(Damodar et al., 2007)	Colorants de 25 à 100 mg/L	TFFBR de 0,28 m ² de surface irradiée incliné à 36°	Comparaison TiO ₂ supporté et TiO ₂ en suspension	90 à 98% d'abattement et 30 à 70% pour la suspension
(Zayani et al., 2009)	Eau du puit d'une usine de textile dopée en colorants	TFFBR de 25 m ² de surface irradiée incliné à 20°	Degussa P25 supporté	1,4 mg de COT /kJ et données représentées par le modèle de L-H.
(Khan et al., 2012)	Pathogène	TFFBR de 15 L de volume irradié	Degussa P25 supporté	Pathogène bien dégradé pour de faibles débits et de fortes intensités solaires.
(Janin et al., 2013)	Pesticides	Un DDSR à 42° de 0,21 m ² de surface irradiée	TiO ₂ supporté (Paper Grad 1048)	Capacité de traitement annuelle simulée : 3,5 m ³ pour 1 m ² de surface irradiée

Tableau 1-1 Exemples de réacteurs plan solaire non-concentrés.

1.2.2.2 Le photo-fenton solaire

Le photo-fenton a rapidement été appliqué, comme la photocatalyse hétérogène, en conditions solaires pour le traitement des polluants bio-récalcitrants. En revanche, il a été étudié de façon plus tardive que la photocatalyse hétérogène c'est pourquoi on note un décalage de près de dix ans entre les applications solaires de photocatalyse hétérogène (années 90) et celles de photo-fenton (années 2000) (Malato et al., 2009).

En ce qui concerne l'aspect catalyseur, l'un des inconvénients relatés est la formation de boues ferreuses à l'issue du procédé. Pour y remédier des catalyseurs supportés (donc en phase hétérogène) ont été étudiés tels que par exemple des Fe-zeolites (Gonzalez-Olmos et al., 2012). De plus, ils sont actifs sur une plus large gamme de pH que le photo fenton en phase homogène (Rahim Pouran et al., 2015). Ils ont donc l'avantage de réduire les coûts associés à la gestion de pH, la formation de boues mais ont des vitesses de réaction plus lentes que le photo fenton homogène. Des recherches plus récentes portent également sur la possibilité de travailler à pH neutre en utilisant des ions ferreux sous forme complexée (Clarizia et al., 2017). Quelques études récentes et très prometteuses ont confirmé la possibilité de désinfecter de l'eau de sortie de stations d'épuration par un procédé photo-fenton à pH neutre (Costa et al., 2020; De la Obra Jiménez et al., 2019).

En ce qui concerne l'aspect procédé, les géométries des réacteurs photo-fenton sont les mêmes que pour les réacteurs de photocatalyse. La géométrie PTC originelle des centrales thermiques, défavorable pour les réacteurs de photocatalyse, trouve un intérêt pour le procédé photo-fenton car une augmentation de la température augmente la vitesse de réaction (Malato et al., 2009). Actuellement, ce sont les marres solaires qui redeviennent attractives car elles présentent un avantage économique important par rapport aux CPC. De même que pour la photocatalyse solaire, les réacteurs sont dans la très grande majorité des cas employés en mode batch. Les dernières publications issues de la plateforme solaire d'Almería (Costa et al., 2020; De la Obra Jiménez et al., 2019; Sánchez Pérez et al., 2020), portent sur la possibilité de travailler en mode continu avec ce type de technologie. Elles mettent en avant l'intérêt de travailler avec la technologie raceway (**Figure 1-4**) directement issue des procédés de culture des microalgues par voie solaire.

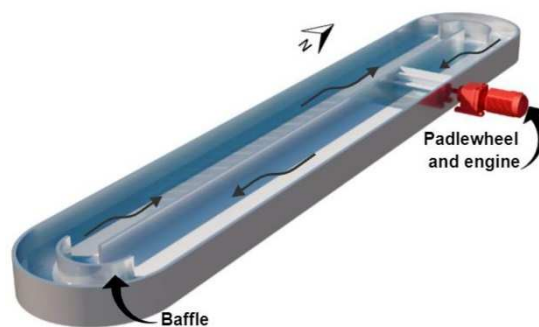


Figure 1-4 Illustration d'une marre solaire (raceway) (De la Obra Jiménez et al., 2019).

Un aspect négatif souvent mis en avant dans le cas procédé photo-fenton est relatif à son coût en raison de l'utilisation importante de réactif (peroxyde d'hydrogène). Ce coût peut être réduit via d'une part l'utilisation de la ressource solaire, et d'autre part, via le couplage du photo-fenton solaire à des traitements biologiques (Babuponnusami and Muthukumar, 2014; Malato et al., 2009; Rahim Pouran et al., 2015).

I.2.2.3 Comparaison et résumé

Le **Tableau 1-2** résume les différences entre la photocatalyse et le photo-fenton. Un traitement par photocatalyse hétérogène se fait dans des conditions ambiantes de température et au pH de l'effluent à traiter (pH proche du pH neutre). Son efficacité photo-catalytique va essentiellement dépendre de l'intensité du rayonnement reçue, de la mise en forme et quantité en photo-catalyseur ainsi que de la géométrie du photo-réacteur (Malato et al., 2015). Dans le cas du photo-fenton, les variables d'influence à piloter sont plus nombreuses : il faut assurer un juste dosage en réactifs et catalyseur afin d'assurer la production de radicaux libres ; le pH doit être maintenu dans des conditions acides et la performance du procédé est dépendante de la température : plus cette dernière est élevée, plus la vitesse de réaction est importante.

Au-delà des caractéristiques propres à chacun des deux procédés, de manière très générale, la gestion des réactifs, notamment liée au maintien du pH requis, rend la gestion du procédé photo-fenton plus complexe et a tendance à pénaliser les coûts de fonctionnement (Clarizia et al., 2017; Malato et al., 2015). Ces coûts peuvent être réduits considérablement en combinant ce procédé à un procédé biologique (Rahim Pouran et al., 2015) et bien sûr en utilisant directement la ressource solaire comme source d'irradiation.

	Photocatalyse hétérogène	Photo-fenton
Phase	Hétérogène : catalyseur solide	Homogène : ions ferreux solubilisés ou hétérogène
pH	Impact sur le point de zéro-charge (cf section II.1.2). pH non modifié en général	Favorable au pH acide (2 -3,5)
Température	Pas d'impact.	Fort impact, plus elle est élevée plus le procédé est efficace.
Plage spectrale	< 390 nm pour le TiO ₂ (5% maximum utilisable du spectre incident). Modifications chimiques possibles (section I.2.1.1) pour élargir la bande spectrale.	Jusqu'à 550-600 nm selon les espèces présentes (28-35 % de la ressource solaire).
Flux de Photons	Vitesse réactionnelle impactée avec des ordres compris entre 0 et 1.	Peu de recherches car plus de mécanismes en jeu, plus complexe.
Epaisseur optique	Forte dépendance de la vitesse de réaction à la concentration en photo-catalyseur (cf chapitre 2 section V).	Dépendance également à la concentration en catalyseur et également aux autres espèces présentes de façon marquée.
Turbulence	Importante pour avoir un transfert de masse optimal et une concentration homogène en photo-catalyseur.	Homogène : le catalyseur est déjà solubilisé. Hétérogène : peu de données.
Géométries	PTC < IPC < CPC	PTC ou CPC
Mode opératoire	Mode batch. Recherches récentes en continu pour le photo-fenton.	
Effluents traités	Eaux dopées, eaux usées réelles.	

Tableau 1-2 Comparaison des contraintes techniques et scientifiques entre les procédés solaires de photocatalyse hétérogène et de photo-fenton (Malato et al., 2009).

Un traitement par photocatalyse hétérogène est à la base moins performant en termes de capacité de traitement. Il présente néanmoins l’avantage considérable, dans le cas d’une utilisation de la ressource solaire, de coûts de fonctionnement quasiment nuls. La littérature note entre autres, un manque d’études portant sur une utilisation sur le long terme des photocatalyseurs dans les réacteurs pilotes solaires pour développer ce procédé à l’échelle industrielle (Horikoshi and Serpone, 2020).

I.3 Gestion de la discontinuité de la ressource solaire

L’intermittence de la ressource solaire se traduit de façon évidente par le cycle jour/nuit et les fluctuations ou discontinuité sont caractérisées par des variations de la densité de flux reçue au cours d’une journée. Ces modifications correspondent aux périodes annuelles (hiver/été) ou encore aux conditions météorologiques quotidiennes (telles que des passages nuageux). Pour un procédé de photocatalyse hétérogène solaire, l’intermittence se traduit par un arrêt de celui-ci en l’absence de photons (la nuit) et les fluctuations par une modification de l’efficacité photo-catalytique au cours de la journée selon les conditions météorologiques. Dans le cas du photo-fenton, la nuit, le procédé peut continuer à opérer en mode fenton et le jour, selon le niveau d’irradiation et le niveau de température atteint, l’efficacité est affectée également. Ces deux caractéristiques (fluctuations-intermittence) sont très rarement évoquées dans la littérature quel que soit le procédé de photo-oxydation solaire.

I.3.1 Fluctuations

Dans la littérature, les études portant sur les effets des fluctuations solaires, journalières ou saisonnières, sur la réponse des procédés solaires de photo-oxydation sont assez rares. La majorité des auteurs ayant conduit des expérimentations en réacteurs solaires présentent les résultats à l’échelle d’une journée. Ceux-ci sont souvent exploités sur la base de la quantité d’énergie accumulée dans la journée par unité surfacique ou volumique (Reoyo-Pratz et al., 2020; Spasiano et al., 2015). À titre d’exemple, F. Correia et T. Janin simulent la capacité de traitement d’un réacteur pilote sur l’année pour la molécule 2,4-dichlorophénol (Correia et al., 2011) ou pour un mélange de pesticides (Janin et al., 2013). Le caractère fluctuant de la ressource solaire selon les mois est ainsi intégré. Du côté du photo-fenton, la réponse du procédé de photo-fenton selon la localisation géographique a récemment été étudiée par les auteurs Reina et al. (Cabrera Reina et al., 2020) afin d’établir des stratégies selon la

localisation du procédé pour son dimensionnement. Ces derniers ont évalué l'incidence de la location du pilote solaire sur la réponse du photo-procédé, en simulant l'ensoleillement de trois villes (une en Espagne, une au Chili et une au Qatar). Les résultats leur ont permis de conclure qu'il fallait dimensionner le réacteur par rapport aux conditions les moins favorables au procédé de photo-fenton, typiquement celles d'hiver où l'ensoleillement est moins élevé tout comme les niveaux de température.

En revanche, en ce qui concerne les applications de désinfection de l'eau, les effets des fluctuations solaires journalières sur l'activité des micro-organismes sont plus couramment étudiés. Ceci s'explique par le fait que les micro-organismes ont la capacité de se régénérer même après avoir subi des irradiations (Giannakis et al., 2015). Ainsi le rejet d'un effluent traité peut redevenir une source de pollution si les bactéries se redéveloppent. À titre d'exemple, les auteurs (Giannakis et al., 2015) ont appliqués 14 combinaisons possibles de scénarios de fluctuations en créneaux sur des durées de 6h (par exemple 1h de lumière – 2h de passages nuageux – 4h de lumière) afin d'évaluer le comportement des micro-organismes soumis à ces différents scénarios.

I.3.2 Intermittence

La notion d'intermittence a également très peu été abordée dans la littérature dédiée à la photo-oxydation solaire. Elle est d'ailleurs mentionnée dans les perspectives par une revue (Zhang et al., 2018) comme prochain point clef pour le développement des procédés de photo-oxydation solaire dans le traitement de l'eau. Monteiro et al. (Monteiro et al., 2015) ont utilisé un réacteur solaire CPC durant 7 jours consécutifs en mode continu dans le cas de la dégradation du n-décane en phase gazeuse. À l'issu d'une journée, la dégradation du n-décane était totale et la minéralisation de plus de 90%. Ils ont également étudié la dégradation de cette molécule dans le cas où une source artificielle est employée ($29 \text{ W}_{\text{UV}}.\text{m}^{-2}$) et montré que la minéralisation et la dégradation du polluant était quasi-totale en moins de 2h sous conditions artificielles. Ils ont ainsi déduit qu'une combinaison de ces deux sources de rayonnement, l'artificielle la nuit et la ressource naturelle le jour, permettrait de traiter de façon continu ce polluant. De la même façon, les auteurs Sousa et al. (Sousa et al., 2013) ont étudié la possibilité de dégrader de la lorazepam dans un réacteur CPC (en batch) et d'utiliser une source artificielle lors d'un rayonnement insuffisant.

Au sujet du photo-fenton, une publication toute récente (De la Obra Jiménez et al., 2019) a étudié la possibilité de désinfecter de l'eau de station d'épuration (STEP) par un procédé photo-fenton solaire en mode continu dans le but de pouvoir réutiliser l'eau traitée pour l'irrigation de culture. Les pathogènes étudiés sont *Escherichia Coli* et *Enterococcus*. Les auteurs mentionnent que c'est la première étude au sujet d'un procédé de photo-fenton solaire en mode continu dans le cadre de la désinfection de l'eau. Ils réalisent deux expérimentations de 3 jours, une en été et une en hiver. Le jour, le mode continu est activé pendant 5h, et le reste du temps stoppé et le réacteur est couvert. Les auteurs mettent en avant un effet positif entre un procédé de fenton la nuit en l'absence de lumière en mode batch et un procédé photo-fenton le jour en mode continu permettant d'arriver au niveau de désinfection requis. De plus, ils établissent qu'un contrôle le jour du temps de séjour, est nécessaire pour que l'effluent de STEP soit suffisamment exposé aux UV et ainsi que les deux pathogènes soient désactivés. Ce contrôle varie selon la journée et diffère entre une expérience d'hiver et d'été. Cette publication montre le tout récent intérêt pour le mode continu dans le cas des procédés de photo-oxydation solaire. Les auteurs mettent en avant la nécessité de passer du mode batch au continu pour traiter de volumes d'eau compatibles avec ceux des STEP et arriver au niveau de désinfection souhaitée dans ce cas.

I.4 Conclusion de la partie

Dans la littérature, les procédés de photo-oxydation solaire ont été développés au cours des 20-30 dernières années mais les publications à l'échelle laboratoire restent prédominantes (avec l'utilisation de sources artificielles plus ou moins représentative de la ressource solaire). Seules quelques publications toutes récentes, dans le cas du photo-fenton, abordent expérimentalement et sous rayonnement solaire naturel, le fonctionnement en mode continu des procédés de photo-oxydation (De la Obra Jiménez et al., 2019; Sánchez Pérez et al., 2020). Il ressort également que la littérature sur la photo-oxydation solaire est essentiellement expérimentale et peu d'information a été trouvée à ce jour sur les aspects de modélisation du fonctionnement du procédé en tenant compte des caractéristiques de la ressource solaire (en particulier l'intermittence, les fluctuations). Une telle modélisation paraît néanmoins fondamentale pour le développement des réacteurs solaires pour le traitement de l'eau. Elle permettrait le dimensionnement de réacteurs solaires ou encore de développer des outils numériques, des stratégies de contrôle (Cabrera Reina et al., 2020) permettant d'adapter les

conditions opératoires en journée à la densité de flux disponible (pour le caractère fluctuant). Dans le cas d'un système batch, aucun ajustement dynamique du système n'est possible, seule la durée du traitement dans le temps (le nombre de jours selon les conditions météorologiques) peut être augmentée tant que l'objectif désiré n'est pas atteint (Alfano et al., 2000). En continu en revanche, mode opératoire qui semble indispensable pour pouvoir envisager une dissémination à l'échelle industrielle, le débit d'alimentation par exemple, peut être ajusté pour contrôler le niveau d'abattement selon la disponibilité de la ressource.

Pour résumé, la prise en compte de l'intermittence ou des fluctuations solaires reste assez marginale dans la littérature sur la photo-oxydation solaire en phase liquide. Si des travaux expérimentaux peuvent être mis en avant comme ayant abordé la question à notre connaissance, ce sont les suivants : (Chen et al., 2007; De la Obra Jiménez et al., 2019; Giannakis et al., 2015; Janin et al., 2013; Monteiro et al., 2015). De plus, les aspects de modélisation nécessairement liés à la gestion de la ressource solaire sont quasiment inexistant dans la littérature.

II Vers un fonctionnement en mode continu du procédé de photocatalyse hétérogène

L'objectif premier de cette partie est de lister les problématiques liées à la mise en œuvre du procédé de photocatalyse hétérogène et en particulier dans le cas d'un fonctionnement en mode continu. Ces problématiques, concernant aussi bien des aspects techniques que scientifiques, sont : la mise en forme du photo-catalyseur (en suspension ou supportée), la modélisation du transfert radiatif dans le milieu hétérogène réactif et la modélisation de la capacité de traitement d'un réacteur ouvert de photocatalyse hétérogène. La finalité est de proposer une solution pour la gestion de l'intermittence de la ressource solaire dans le cas photocatalyse hétérogène fonctionnant en mode continu.

Dans un premier temps, les mécanismes de base de ce mode de photo-dégradation qui conditionnent le développement d'un modèle de représentation du procédé, sont détaillés. Les mises en forme possibles du photo-catalyseur sont ensuite présentées ainsi que leurs avantages et inconvénients respectifs. Les parties suivantes portent sur la modélisation du fonctionnement d'un réacteur ouvert de photocatalyse hétérogène et les verrous associés. De façon générale, un modèle de réacteur est l'association d'un modèle cinétique et d'un modèle

d'écoulement. Dans le cas d'un procédé de photo-oxydation, ce sont les photons qui sont le moteur de la réaction chimique. La représentation du phénomène de transfert radiatif dans le milieu hétérogène est ainsi un élément clef pour représenter correctement la cinétique de photo-dégradation et constitue l'objet de la troisième partie. La quatrième partie porte sur l'établissement du modèle cinétique d'une réaction de photo-dégradation. La cinquième partie se focalise sur la modélisation générale d'un réacteur ouvert qui dépend du modèle d'écoulement et du modèle cinétique. Le mode continu dans le cas où le photo-catalyseur est utilisé sous forme d'une suspension de particules nano ou micrométriques interroge nécessairement sur la gestion de celui-ci, ce qui est également exposé dans cette section. La question de la gestion de l'intermittence dans le cas spécifique de la photocatalyse hétérogène solaire en mode continu fait l'objet de la dernière section avec comme option retenue, l'utilisation de matériaux adsorbant/photo-catalyseur.

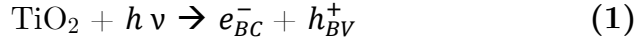
II.1 La photocatalyse hétérogène

II.1.1 Principe

La photocatalyse hétérogène repose sur un processus de photo-excitation d'un semi-conducteur solide qui entraîne la génération d'espèces radicalaires en présence d'eau et de dioxygène. Le semi-conducteur (ou photo-catalyseur) est choisi pour sa capacité à convertir le nombre de photons reçus en espèces radicalaires. Le mécanisme de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en plusieurs étapes :

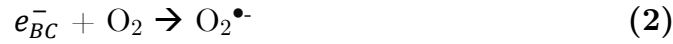
- **La photo-excitation.** Le photon émis par la source de lumière est absorbé par le semi-conducteur si son énergie est suffisante, c'est-à-dire supérieure à l'énergie requise pour franchir la bande interdite. Par exemple, dans le cas du semi-conducteur dioxyde de titane composés de deux phases rutile et anatase, cette énergie limite est de 3 eV pour le rutile et de 3,2 eV pour l'anatase (Chong et al., 2010). Ceci correspond à des longueurs d'onde d'activation dans le domaine de l'UV (< 387 nm) ce qui est le cas pour la majorité des semi-conducteurs (Chang et al., 2016).

- **Le transfert de charges.** Grâce à cette énergie, l'électron passe de la bande conduction, où il laisse libre une charge positive ou trou h^+ , à la bande de valence (Pelaez et al., 2012).



Les paires e^- et h^+ formées migrent en surface du matériau.

• **La production d'espèces radicalaires.** En présence d'eau et d'oxygène, les paires réagissent et engendrent des réactions d'oxydo-réduction dont les produits sont des espèces radicalaires. Les électrons réduisent le dioxygène et forment des radicaux superoxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$ (2) tandis que les h^+ oxydent l'eau ce qui forme des radicaux hydroxyles $^{\bullet}\text{OH}$ (3) (Pelaez et al., 2012). Il est communément admis que les réactions d'oxydo-réduction ont lieu à la surface du photo-catalyseur (Malato et al., 2009). Les paires peuvent également se recombiner, plus elles se recombinent moins le processus de photocatalyse est efficace puisque ces dernières ne sont pas utilisées pour former des espèces radicalaires (Pelaez et al., 2012).



• **Le processus de photo-dégradation.** Les radicaux réagissent avec la matière organique présente dans l'eau par une succession de mécanismes réactionnels qui peuvent aboutir à la minéralisation complète des polluants : les produits finaux sont de l'eau et du dioxyde de carbone ainsi que des sels minéraux. La minéralisation partielle conduit à un abattement partiel en polluant avec en présence des sous-produits formés dans l'effluent (Pelaez et al., 2012).

À chacune de ces étapes réactionnelles, peut être associé un rendement et le produit de ces rendements forment le rendement quantique global (Dahi, 2016; Parmon et al., 2002; Serpone et al., 1996). Il s'exprime par longueur d'onde du rayonnement incident et dépend de la nature chimique du semi-conducteur et de celle du polluant dégradé.

II.1.2 Paramètres d'influence

L'efficacité du procédé de photocatalyse hétérogène dépend de plusieurs paramètres. Tout d'abord, la nature du photo-catalyseur conditionne l'efficacité photo-catalytique du procédé. La mise en forme (en suspension, supportée) joue un rôle crucial pour maximiser la surface développée par le photo-catalyseur (Plantard and Goetz, 2014; Van Gerven et al., 2007), c'est-à-dire la surface éclairée par rapport au volume réactionnel. La concentration en

photo-catalyseur est également d'importance et une quantité optimale en photo-catalyseur peut être définie selon la géométrie du réacteur (Malato et al., 2009; Plantard et al., 2012). Cet aspect est abordé dans le chapitre 2 en section V.

La photocatalyse hétérogène dépend également de la longueur d'onde de la source de lumière car les semi-conducteurs ne s'activent que dans le domaine UV à moins qu'ils n'aient subi des modifications internes (dopage, etc.) comme spécifié en section I.2.2.1. En ce qui concerne la densité de flux incidente, il a été établi que la photocatalyse hétérogène se produit quel que soit le niveau d'intensité même très faible (36 nW.cm^{-2}) (Ohko et al., 1997). Ce niveau va en revanche conditionner la vitesse de dégradation donc la durée du traitement.

La nature chimique du milieu à traiter, influence également les performances du procédé de photocatalyse hétérogène tout comme les concentrations respectives de chacun des éléments présents. Par exemple, la présence de dioxygène favorise la formation de radicaux superoxydes selon le mécanisme **(3)** (Malato et al., 2015). Au contraire, certaines espèces peuvent agir comme des inhibiteurs en attirant préférentiellement les radicaux ou en obstruant la lumière telles que par exemple, la matière organique présente dans le cas d'un effluent réel (Lado Ribeiro et al., 2019). Le pH influence également le processus photocatalytique car il modifie les propriétés de surface du photo-catalyseur (Kosmulski, 2002). Il peut ainsi favoriser l'adsorption des polluants sur le photo-catalyseur ou la répulsion. De façon plus marquée, le pH peut modifier de façon considérable l'état de ségrégation du photo-catalyseur lorsque celui-ci se trouve sous forme de suspension (Fernández-Ibáñez et al., 2003). Des chercheurs se sont intéressés à la détermination du point de zéro charge des semi-conducteurs : c'est le pH pour lequel l'état de surface des particules de semi-conducteur est neutre et aucune interaction électrostatique n'a lieu pour les particules entre elles (Chong et al., 2010). Pour le TiO_2 , il est compris entre 4,5 et 7 et se placer au PZC permet d'éviter la formation d'agrégats qui réduisent alors la surface développée par le semi-conducteur donc celle susceptible d'absorber les photons (Fernández-Ibáñez et al., 2003; Malato et al., 2009).

De façon générale, un fonctionnement à pression et température ambiantes et au pH de l'eau représente des conditions favorables, ce qui constitue un avantage indéniable en faveur de la photocatalyse hétérogène (Chong et al., 2010).

II.2 Mise en forme du photo-catalyseur

La mise en forme du matériau photo-catalytique dans le procédé de photocatalyse hétérogène est primordiale pour son efficacité. Celle-ci conditionne d'une part le contact entre les polluants et la surface du photo-catalyseur et d'autre part, la surface disponible pour l'absorption des photons, l'objectif étant de la maximiser (Van Gerven et al., 2007). Les semi-conducteurs se trouvent sous la forme de particules de tailles très variables (nanométriques, micrométriques) et sont soit mis en suspension dans les réacteurs soit fixés sur un support solide, en général inerte et aux géométries diverses. Ces deux types de mises en forme présentent des avantages spécifiques qui sont relatés dans cette partie.

II.2.1 Photo-catalyseur en suspension

L'utilisation du catalyseur sous la forme d'une suspension est très répandue car reconnue dans la littérature comme étant la plus efficace selon le critère de vitesse de traitement (Chang et al., 2016). Ceci s'explique par une surface irradiée développée très importante du fait de la faible taille des particules et d'une répartition de ces particules dans tout le volume réactionnel (Plantard and Goetz, 2014). Le transfert radiatif est donc favorisé tout comme le transfert matière lorsque l'agitation est correctement assurée (Van Gerven et al., 2007). Pour une même concentration, la surface développée est d'autant plus importante que les particules sont petites c'est pourquoi le semi-conducteur le plus utilisé est le dioxyde de titane degussa P25 dont les tailles de particule sont majoritairement nanométriques (Chong et al., 2010). Cependant, l'utilisation directe de catalyseurs nanométriques n'est pas faisable pour un développement à plus grande échelle car ils sont difficiles à séparer de l'effluent traiter (Horikoshi and Serpone, 2020).

II.2.2 Photo-catalyseur supporté

De nombreuses formes de support ont été développées dans la littérature avec pour but d'augmenter la surface développée par ces dernières pour tendre vers les efficacités de la forme en suspension, tout en s'affranchissant de la problématique de séparation. Les premières structures, dites 1D, sont des médias-plan positionnés sur le fond des réacteurs, tels que par exemple des tissus cellulosiques recouverts de TiO_2 (Goetz et al., 2009; Lhomme et al., 2008). On trouve également des mises en forme beaucoup plus élaborées, telles que des

« nanobelts, nanotubes, nanowires, nanorods ») (Keller et al., 2005; Miao et al., 2002; Wang et al., 2008). À titre d'exemple, les auteurs Arfanis et al. (Arfanis et al., 2017) ont déposés du dioxyde de titane sur des nanotubes poreux afin d'augmenter la surface développée par rapport à des supports plan 1D et ainsi améliorer les transferts de matière et de rayonnement. Les auteurs ont établi une longueur optimale de nanotubes permettant la dégradation de la caféine en conditions alcalines ou acides. Ils notent une bonne stabilité des nanotubes face aux changements de pH et une efficacité identique après plusieurs utilisations.

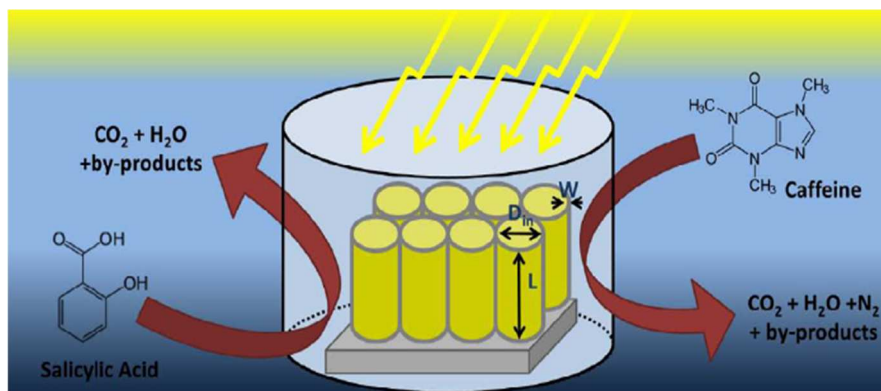


Figure 1-5 Schéma des nanotubes de l'article (Arfanis et al., 2017).

Les structures les plus abouties sont les structures macroporeuses en 3D sur lesquelles le photo-catalyseur est fixé, telles que du graphène (Long et al., 2020; Zhang et al., 2019), de la zircone (Martín-Sómer et al., 2019) (**Figure 1-6**), de l'alumine (Plantard et al., 2011) ou encore du carbure de silicium (Rico-Santacruz et al., 2019).

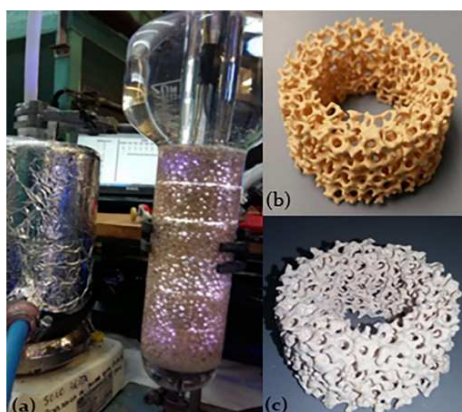


Figure 1-6 Illustration d'une structure macroporeuse en zircone (b) sur laquelle est fixée du degussa P25 (c) (Martín-Sómer et al., 2019).

Les principales limitations de la catalyse supportée recensées restent néanmoins le coût de fabrication, la durée de vie du dépôt de semi-conducteur et un possible phénomène

d'encrassement. L'efficacité photo-catalytique est également plus faible que celles des suspensions (Alfano et al., 2000; Chong et al., 2010) même si des travaux montrent que les supports macroporeux ont de très bonnes performances (Ochuma et al., 2007; Plantard and Goetz, 2014). Ce dernier aspect peut être amélioré notamment via la mise au point de matériaux hybrides, tels que des adsorbant/photo-catalyseurs, qui empêchent le phénomène de recombinaison de charges et qui favorisent ainsi la génération d'espèces radicalaires (Chang et al., 2016; MiarAlipour et al., 2018).

II.3 Le transfert radiatif dans un milieu hétérogène

Lors du processus de photo-excitation, les photons issus de la source lumineuse sont en partie absorbés par le photo-catalyseur selon ses propriétés radiatives (Alfano et al., 1994). L'autre partie est diffusée (Parmon et al., 2002). Une partie seulement de l'énergie absorbée est utilisée pour participer à des réactions chimiques selon le rendement quantique du semi-conducteur (Dahi, 2016). Les photons non absorbés sont diffusés dans des directions qui dépendent de la fonction de phase qui est l'une des propriétés radiatives du photo-catalyseur (Alfano et al., 1994). Dans l'objectif de représenter le processus photo-catalytique et donc les performances du procédé de photocatalyse hétérogène, il est nécessaire de quantifier les phénomènes d'absorption et de diffusion des photons dans le milieu.

La propagation des photons dans un milieu participant est décrite par l'équation des transferts radiatifs (ETR). Il s'agit d'un bilan photonique réalisé sur un volume élémentaire du milieu réactionnel qui prend la forme mathématique d'une équation intégral-différentielle n'ayant sous sa forme générale, pas de solutions analytiques. C'est la composante liée à la diffusion du milieu qui rend l'ETR complexe à résoudre (Cornet, 2007). Or dans le cas des milieux photo-catalytiques hétérogènes, le phénomène de diffusion doit être pris en compte lors de la représentation du transfert de rayonnement (Cornet, 2007). Le choix d'une méthode de résolution de l'ETR dépend des conditions de travail qui définissent le problème. Ces conditions sont, les hypothèses effectuées sur la source (par exemple un rayonnement incident collimaté ou diffus), la géométrie qui définit les conditions aux limites du problème et le système de coordonnées associés (cartésiens, sphériques, etc.) et enfin les propriétés radiatives du milieu. Une simplification de l'ETR connue est celle retenue lorsque le milieu est très majoritairement absorbant. Dans ce cas, il existe une solution analytique, qui est communément appelée loi de Beer-Lambert (Cornet et al., 1992). Les méthodes de résolution

de l'ETR lorsque la diffusion ne peut être négligée sont nombreuses et existent pour la plupart depuis les années 60 (Alfano et al., 1986; Chandrasekhar, 1960). Elles continuent de faire l'objet de développements mathématiques (pour réduire le temps de calcul par exemple). Les méthodes les plus courantes utilisées pour les photo-procédés (photo-réacteurs ou photobioréacteurs) sont :

- La méthode de Monte-Carlo qui est la méthode de référence de résolution de l'ETR (Tan et al., 2017);
- Des méthodes très abouties telles que la méthode des ordonnées discrètes et la méthode des moments (Mueses et al., 2015);
- Des méthodes dites « simplifiées » : la méthode à deux-flux (appelé parfois modèle par abus de langage) qui s'est améliorée en devenant la méthode à six-Flux (Li Puma and Brucato, 2007).

La méthode à deux-flux est la méthode la plus ancienne développée (Akehata et al., 1976). Elle permet d'aboutir à une solution analytique de l'ETR qui dépend de la nature de la source : diffuse, collimatée ou les deux, et repose sur une hypothèse ou simplification majeure. Celle-ci consiste à considérer que la propagation de la lumière se limite à une direction selon deux composantes (un sens avant et un sens arrière). Ce modèle fonctionne bien pour de faibles épaisseurs optiques et lorsque la diffusion dans le milieu est très orientée vers l'avant (Cornet, 2007). Il a été largement utilisé dans le cas de représentation du transfert radiatif dans des réacteurs plans (Cornet et al., 1995; Pruvost et al., 2011a). Cette méthode a été progressivement remplacée par la méthode à six-flux, de plus en plus employée car plus exacte et qui reste moins chronophage que des méthodes plus rigoureuses telles que la méthode de Monte-Carlo (Acosta-Herazo et al., 2016; Li puma, 2005; Mueses et al., 2015; Peralta Muniz Moreira and Li Puma, 2020). L'espace est, comme le nom l'indique, divisé en 3 directions (donc 6 sens de propagation) ce qui permet de mieux décrire le phénomène de diffusion qui peut avoir lieu dans n'importe quelle direction. La méthode des ordonnées discrètes est encore une amélioration de la méthode à 6-Flux et elle est parfois appelée méthode à N-flux. La méthode de Monte-Carlo est quant à elle, la méthode de référence pour résoudre l'ETR de milieux participants car elle tient compte du phénomène de diffusion sans le simplifier. Elle sert systématiquement de validation des autres méthodes lors de l'absence de données expérimentales. Son principal défaut en tant que méthode stochastique est la lenteur des temps de calcul. Nous reviendrons sur cette méthode plus en détail dans le chapitre

2 en section III car c'est la méthode qui a été retenue dans la suite de ce travail pour la résolution de l'ETR dans le photo-réacteur.

II.4 La cinétique de photo-dégradation

Dans la littérature qui porte sur la photocatalyse hétérogène, les expressions des lois cinétiques sont multiples mais il n'existe pas de formalisme universel. Ce constat est lié au fait que le processus de photocatalyse et les étapes qui le composent (photo-excitation, production de radicaux, etc), sont complexes à décrire et donnent généralement lieu à des lois cinétiques empiriques qui prennent en compte les grandeurs d'influence telles que : la quantité de photons absorbés, la concentration de la molécule d'étude. Cette partie a pour objectif de proposer une classification des lois de vitesse en photocatalyse hétérogène à partir de l'état de l'art tout en définissant leur cadre d'application.

II.4.1 Grandeurs pertinentes

De manière très générale, une réaction chimique est influencée par la composition chimique des réactifs et par un « facteur énergétique » qui peut être la température, l'intensité lumineuse, etc. (Levenspiel, 1999). Elle se représente par des schémas réactionnels établis de façon théorique ou sous certaines hypothèses validées ou non par des mesures expérimentales (Côme, 1995; Levenspiel, 1999). À un schéma réactionnel est associé une loi de vitesse empirique qui s'exprime en fonction de grandeurs représentatives de la réaction photochimique (Côme, 1995). Les paramètres introduits dans ces lois sont identifiés à partir de mesures expérimentales sur un domaine donné (plage de densités, gamme de concentrations) et viennent valider ou invalider la loi de vitesse postulée.

Lorsque c'est la température qui influence la réaction, dans le cas où celle-ci a lieu en phase homogène, la vitesse de réaction (apparition ou disparition) de l'espèce i s'écrit sous la forme (Levenspiel, 1999) :

$$r_i = k(T) C_i^a \quad \text{Équation 1-1}$$

Où C_i est la concentration de l'espèce i en moles.L⁻¹, $k(T)$ est la constante de vitesse qui dépend de la température T en K et de l'énergie d'activation E de la réaction en J.mol⁻¹ selon la loi d'Arrhenius $k(T) = k_0 e^{-E/RT}$; et a est l'ordre partiel de la réaction (Levenspiel, 1999). L'unité de k dépend de a . La constante de vitesse en cinétique homogène est le plus souvent

corrélée à des grandeurs thermodynamiques (Côme, 1995). L'ordre de la réaction a est un réel et il vaut la valeur du coefficient stœchiométrique lorsque la réaction est élémentaire ; les réactions non élémentaires étant celles qui se décomposent en sous réactions faisant intervenir des espèces chimiques dites intermédiaires (ex : les radicaux libres, des espèces ioniques). Dans le cas où la loi de vitesse s'écrit sous forme polynômiale, les puissances associées aux concentrations ne sont pas nommées ordres de réaction car elles ne font pas le lien avec les mécanismes réactionnels (Levenspiel, 1999).

Dans le cas d'une réaction photo-catalytique, des auteurs (Lasa et al., 2005) ont montré que la loi de vitesse dépend de la concentration en espèce i , de la concentration en photo-catalyseur et du flux de photons absorbés et s'exprime comme une fonction de ces trois grandeurs. En faisant une analogie avec la température (**Équation 1-1**), le flux de photons absorbés est la grandeur énergétique influençant la réaction chimique et l'on peut envisager l'écriture d'une constante de vitesse dépendant de cette grandeur. On obtient alors des lois de la forme suivante (Lasa et al., 2005) :

$$r_i = f(C_{cat})f(\Phi_a)f(C_i) = k(\Phi_a) f(C_i) \quad \text{Équation 1-2}$$

Où r_i est la vitesse de réaction de l'espèce i en mole.L⁻¹.s⁻¹, C_{cat} est la concentration en photo-catalyseur en g_{cat}.L⁻¹, Φ_a est le flux de photons absorbés en mole de photons.s⁻¹ ou einstein.s⁻¹ et C_i est la concentration de l'espèce i en mole.L⁻¹.

À titre illustratif, la dépendance de la vitesse de photo-dégradation au flux de photons absorbés par le photo-catalyseur a été étudiée par les auteurs Salaices et al. à partir du phénol pour une quantité en catalyseur et une concentration initiale fixes (Salaices et al., 2001). Cette dépendance s'est avérée linéaire dans le cas du phénol comme illustré sur la **Figure 1-7a**. La dépendance de la vitesse de réaction à la concentration en catalyseur est illustrée sur la **Figure 1-7b**. pour un temps de réaction et une concentration initiale en phénol fixes. On remarque qu'à partir d'une certaine concentration en photo-catalyseur (le degussa P25) la vitesse devient indépendante de la concentration. Ces dépendances ont été vérifiées sur de nombreux autres couples polluant/photo-catalyseur (Emeline et al., 2000; Plantard et al., 2012) et présentent des allures qui dépendent du couple polluant/photo-catalyseur (Lasa et al., 2005; Mills et al., 2006; Serpone et al., 1996).

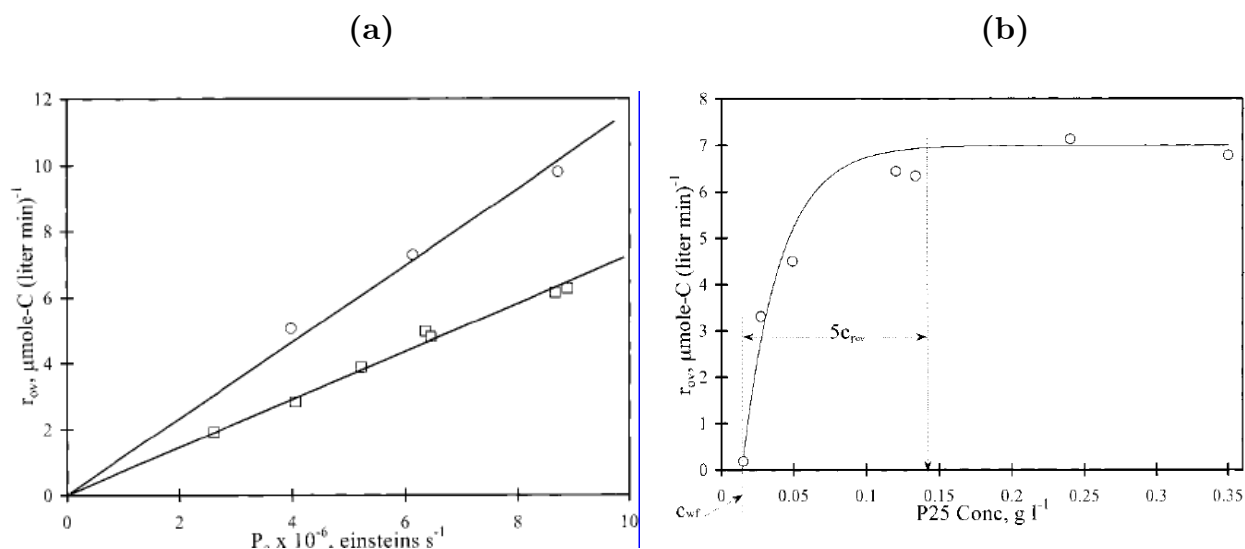


Figure 1-7 Figures extraites de (Salaices et al., 2001). (a) Relation entre la vitesse de dégradation du phénol et le flux de photons absorbés pour deux configurations de réacteurs différentes (rond et carré). (b) Lien établi entre la vitesse et la concentration en catalyseur.

II.4.2 Influence de la composition de l'effluent

La majorité des lois de vitesse en photocatalyse hétérogène considère uniquement la concentration de l'espèce d'étude dans l'expression de la loi de vitesse. Ainsi, l'influence potentielle des autres espèces chimiques présentes n'est généralement pas prise en compte. Ci-dessous sont mentionnés quelques articles qui ont travaillé sur l'établissement d'une cinétique de photocatalyse incluant des autres espèces.

Les auteurs (Sabaté et al., 1990) ont établi une loi cinétique à partir de la connaissance des mécanismes réactionnels mis en jeu dans le processus photo-catalytique. À partir de bilans matières sur les espèces formées (les radicaux, les sous-produits, etc.), ils aboutissent à une loi polynomiale qui inclut également la dépendance de la vitesse de réaction au flux de photons (afin d'inclure les cas où celui-ci limite le processus cinétique) :

$$r_i = \frac{F I S^2 \sum_j C_j}{1 + \sum_j K_j C_j} \quad \text{Équation 1-3}$$

Où F est le produit de constantes d'équilibre et de constantes de vitesses des réactions intervenantes ; I est un paramètre dépendant de la densité de flux incidente et prenant en compte la distribution des fréquences de la source incidente et le rendement du catalyseur ; S est le nombre de sites actifs du catalyseur par volume de réacteur et C_i ou j sont les concentrations en constituants.

De même, l'auteur Lasa (Lasa et al., 2005) a établi un modèle cinétique pour prendre en compte l'influence des sous-produits sur le taux de réaction de l'espèce principale. C'est ce qu'il a baptisé « modèle des réactions en parallèle/série » (parallel-series reaction model).

$$r_i = \frac{V}{W_{irr}} \frac{dC_i}{dt} = \frac{V}{W_{irr}} \frac{k_i K_i C_i}{1 + \sum K_j C_j} \quad \text{Équation 1-4}$$

Où r_i est la vitesse de disparition de l'espèce i et s'exprime dans ce cas en $\text{mole.g}_{\text{cat irr}}^{-1}.\text{s}^{-1}$; W_{irr} est la quantité de catalyseur irradié en $\text{g}_{\text{cat irr}}$; K_j est la constante spécifique d'adsorption de l'espèce j sur le catalyseur en L.mole^{-1} ; k_i est la constante cinétique de la réaction de disparition de i en s^{-1} .

Ce modèle a été établi dans le cas du phénol à partir de la connaissance des mécanismes réactionnels de formation des sous-produits et de la quantification des sous-produits ce qui a permis l'identification de chacune des constantes cinétiques. Les auteurs énoncent que la démarche mis au point est généralisable à d'autres couples polluant-catalyseur. En revanche, elle n'inclut pas la dépendance au flux de photons.

Les auteurs Gora et al. (Gora et al., 2006) ont repris le modèle de Langmuir-Hinshelwood (**Équation 1-9**), en prenant en compte dans l'écriture les autres polluants étudiés dans le cas d'un système multi-composants. Ces espèces peuvent en effet « entrer en compétition » lors de la phase d'adsorption sur le catalyseur et ralentir la cinétique de l'espèce étudiée. Les concentrations en sous-produits ne sont pas intégrées car ceux-ci étant considérés comme des intermédiaires de concentrations négligeables ou disparaissant très rapidement. La vitesse de dégradation de l'espèce i s'écrit alors, avec k_i la constante cinétique et K_i les constantes d'adsorption dans le cas où les concentrations initiales sont inférieures à 1 mg.L^{-1} :

$$r_i = \frac{k_i K_i C_i}{1 + K_i C_i + \sum K_j C_j} \quad \text{Équation 1-5}$$

Les auteurs ont en revanche approximé la loi en considérant que $C_j = C_{0j}$ où C_{0j} est la concentration initiale des espèces du système multi-constituants (exceptée l'espèce i) en mg.L^{-1} et l'ont validée pour représenter les données d'abattement d'un mélange de trois herbicides. Les constantes cinétiques ont été identifiées pour les polluants pris séparément à partir de la loi de L-H simplifiée (C_0 au dénominateur également). Les auteurs ont validé la capacité du modèle présenté à rendre compte du ralentissement de la vitesse de dégradation en raison de l'adsorption compétitive des autres espèces.

L'influence de la concentration en oxygène dissout sur la vitesse de dégradation est parfois prise en compte dans la littérature (Malato et al., 2009) :

$$r_i = -\frac{dC_i}{dt} = \frac{k_r K C_i}{1+K C_i} \frac{K_{O_2} C_{O_2}}{1+K_{O_2} C_{O_2}} = k_{app} \frac{K C_i}{1+K C_i} \quad \text{Équation 1-6}$$

Où K_{O_2} est la constante de Henry en L.mole⁻¹. Dans la pratique le second terme se simplifie en une constante k_{app} car la quantité d'O₂ se trouve généralement en excès.

Peu d'auteurs ont essayé de prendre en compte l'influence des autres espèces intervenants dans le processus photo-catalytique. Certains ont pris en compte simplement l'influence d'une espèce initialement présente dans le milieu qu'elle soit un inhibiteur (cas d'autres polluants (Gora et al., 2006)) ou favorable (cas de l'oxygène dissout (Kribéche et al., 2016)). D'autres ont pris en compte l'ensemble des espèces intervenants (Lasa et al., 2005; Sabaté et al., 1990; Satuf et al., 2008). Ce dernier cas reste marginal dans la littérature en photocatalyse en raison de sa complexité de mise en œuvre. Il nécessite d'une part de connaître les schémas réactionnels de photo-dégradation de la molécule d'étude et d'autre part, de quantifier les concentrations en sous-produits formés au cours du temps. Ce type de modèle fait intervenir de nombreuses constantes cinétiques et requiert des optimisations numériques multi-paramètres pour les identifier. De plus, les paramètres cinétiques obtenus le sont pour des conditions fixes (un flux incident, une concentration initiale) et ne sont généralement pas validés sur des conditions opératoires variables.

II.4.3 Classification

Au-delà de la prise en compte ou non de l'influence des différentes espèces chimiques présentes, il existe dans la littérature, diverses formulations mathématiques qui relient la vitesse de photo-dégradation aux deux grandeurs clefs que sont la concentration de l'espèce étudiée et la source énergétique. Les réacteurs de mesure étant considérés comme des réacteurs parfaitement agités, la concentration de l'espèce à dégrader est systématiquement considérée comme homogène dans le volume réactionnel. A contrario, le transfert de photons étant hétérogène dans le milieu réactionnel, il s'exprime localement (via la résolution de l'ETR) (Alfano et al., 1986). Selon les approches, sa prise en compte dans les lois de vitesse, est exprimée de manière plus ou moins aboutie, rigoureuse ou simplifiée. Ainsi, le choix effectué ici, est d'opérer une classification des lois cinétiques proposées dans la littérature à partir de

la façon dont la source énergétique, et plus particulièrement le transfert radiatif, est gérée par les auteurs.

II.4.3.1 Lois cinétiques usuelles

Certaines lois, les plus basiques, ne tiennent pas compte du transfert radiatif dans le milieu réactionnel et prennent en compte uniquement la densité de flux incidente dans l'écriture de la vitesse de réaction.

C'est le cas du formalisme proposé par Emeline (Emeline et al., 2000) qui a introduit une loi dite en puissance :

$$\langle r \rangle = k C^n \langle \Phi_0 \rangle^m \quad \text{Équation 1-7}$$

Où $\langle \Phi_0 \rangle$ est le flux de photons incident moyenné sur la gamme spectrale du rayonnement délivré par la source lumineuse en mole de photons.s⁻¹ et n et m sont des paramètres interdépendants traduisant l'influence des paramètres (concentration et flux incident) sur la cinétique de la réaction. Cette expression requiert d'avoir accès à la distribution spectrale du rayonnement incident ou alors de considérer un rayonnement monochromatique. La considération du flux de photons incident comme grandeur énergétique, n'a en réalité que peu de justification dans le cas de réacteurs travaillant en volume (comme dans le cas d'une suspension ou d'un catalyseur déposé sur un support 3D) car l'approximation est faite que le flux de photons est homogène dans le réacteur. Elle peut en revanche faire sens dans le cas très spécifique des supports 1D où l'atténuation du rayonnement est très faible (Goetz et al., 2013, 2009).

D'autres lois sont écrites en fonction de la puissance absorbée **moyenne** dans le volume du réacteur **obtenue par des approximations**. Certains auteurs utilisent des corrélations empiriques (Chen and Ray, 1999; Janin et al., 2013) ou encore établissent des bilans photoniques simplifiés (Dahi et al., 2015; Dillert et al., 1999; Salaices et al., 2001) pour approcher la valeur du flux de photons absorbés.

Dillert et al. (Dillert et al., 1999) ont par exemple introduit la loi du pseudo premier ordre suivante :

$$\langle r \rangle = k \frac{A_R}{V_R} q C \quad \text{Équation 1-8}$$

Où A_R et V_R sont respectivement la surface totale éclairée en m^2 et le volume réactionnel en m^3 . Le terme $k \frac{A_R}{V_R} q$ représente une approximation de la densité de flux incidente absorbée dans le volume du réacteur en excluant les pertes liées à la réflexion ou à l'absorption d'une partie du flux par les parois du réacteur. La valeur attribuée aux pertes est incluse dans la valeur du coefficient k .

La loi dite de Langmuir-Hinshelwood est l'une des lois les plus utilisées en photocatalyse hétérogène (Malato et al., 2009). Elle exprime la dépendance à la concentration et au flux de photons absorbés de la façon suivante :

$$\langle r \rangle = \frac{k(\Phi_a) K C}{1 + K C} \quad \text{Équation 1-9}$$

Où k est la constante de réaction apparente en s^{-1} qui dépend de Φ_a qui représente le flux de photons absorbés moyen utile à la réaction et K est la constante d'adsorption apparente en $L.mg^{-1}$.

Cette loi s'emploie quelle que soit la représentation faite du mécanisme de photodégradation : que les espèces organiques et radicalaires soient en phase liquide, adsorbées ou dans un environnement proche du catalyseur. (Malato et al., 2009). Elle traduit une augmentation de la vitesse lorsque Φ_a augmente. Elle montre également une dépendance linéaire de la vitesse aux faibles concentrations qui tend vers une valeur asymptotique aux fortes concentrations traduisant la saturation du réactif sur le catalyseur. La constante de réaction k peut être exprimée de façon proportionnelle au flux de photons utiles à la réaction à la puissance n . n est généralement comprise entre 0,5 et 1 (cas d'une dépendance linéaire aux flux de photons de la vitesse de réaction) selon le niveau d'irradiation.

Les constantes k et K du modèle L-H n'ont pas de véritable signification physique et sont donc des constantes dites apparentes. Dans la pratique elles sont déterminées pour être représentatives de la réponse du réacteur sur une certaine plage en concentrations initiales ou de densité de flux incidentes. Comme elle est communément employée, elle sert de référence comparative entre les auteurs. Elle n'est en revanche pas toujours la plus représentative de données d'abattement comme le souligne entre autres Kumar et al. (Vasanth Kumar et al., 2007). Dans cet article, les auteurs montrent qu'une loi cinétique du second ordre par rapport à la concentration ($\langle r \rangle = k C^2$) s'avère plus favorable dans la représentation de l'abattement de la molécule d'étude (l'auramine O) que la loi cinétique de L-H.

Dans les lois énumérées précédemment, l'influence de la source énergétique est prise en compte de façon simplifiée, en incluant dans la loi de vitesse soit la densité de flux incidente (Correia et al., 2011; Emeline et al., 2000) soit une valeur moyenne volumique du flux de photon absorbés. Ces valeurs moyennes sont déterminées par des corrélations empiriques reposant sur des mesures expérimentales (Plantard et al., 2012; Plantard and Goetz, 2014) ou encore des bilans photoniques simplifiés (Chen and Ray, 1999; Salaices et al., 2001). Les constantes cinétiques identifiées dans ces cas sont dites apparentes car elles sont valables dans une gamme réduite de conditions opératoires (concentration, densité de flux incidente).

II.4.3.2. Loi cinétique locale et transfert radiatif

Les lois cinétiques peuvent également s'écrire localement à partir de la **puissance absorbée locale**. Comme indiqué dans les parties précédentes (II.2 et II.3), le transfert radiatif dans le milieu réactionnel engendre une vitesse locale d'absorption des photons (la VVLAER) donc une vitesse de photo-réaction locale dont il convient de tenir compte dans l'expression de la vitesse moyenne de réaction (Alfano et al., 2000, 1994) :

$$\langle r(t) \rangle = \frac{1}{V_r} \int r(V_r, t) dV_r \quad \text{Équation 1-10}$$

Où V_r est le volume réactionnel en m^3 et r est la vitesse locale en $\text{moles.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ qui dépend de la vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante (VVLAER).

À titre d'exemple, les auteurs Toepfer et al. ont intégré ce formalisme dans leurs travaux précédents dans lesquels la dépendance à la source énergétique n'apparaissait pas dans l'expression de la loi de vitesse (Gora et al., 2006) (cf section II.4.2). Dans leur nouvel article (Toepfer et al., 2006), la VVLAER est obtenue par le modèle à Six-Flux :

$$\langle r(t) \rangle = \frac{1}{V_r} \int r_i dV_r$$

Avec $r_i = k_i (e^a(V_r))^m \frac{K_i C_i(t)}{1 + K_i C_i(t) + \sum K_j C_{0j}}$ Équation 1-11

Où r_i est la vitesse locale de réaction de l'espèce i ; e^a est la VVLAER ; k_i est la constante de vitesse qualifiée par les auteurs « d'intrinsèque » car indépendante de la densité de flux incidente. m est une puissance fixée à 0,5 dans le cas de cette étude.

Dans le cas de l'étude, la démarche employée est relativement complexe. Les auteurs fournissent une expression analytique de la *VVLAER*, exprimée en $W.m^{-3}$, fonction de l'épaisseur optique, de la densité de flux incidente, de probabilités de diffusion, rétrodiffusion, de coefficients radiatifs et de la fonction de phase. Les probabilités et la fonction de phase sont obtenues via la méthode de Monte-Carlo et les paramètres radiatifs sont préalablement calculés par identification paramétrique par le modèle SFM. Les auteurs précisent que le rendement quantique apparent intervient dans la loi de vitesse à travers la constante k_i .

Toujours en travaillant sur une expression de la vitesse à l'échelle locale, certains auteurs font intervenir les **rendements réactionnels** dans l'écriture des lois de vitesse locale et définissent celles-ci comme le produit du rendement quantique global et de la *VVLAER* :

$$r(\vec{x}, t) = e^a(\vec{x}) \rho(e^a(\vec{x})) \quad \text{Équation 1-12}$$

Où ρ est le rendement quantique global de la réaction d'étude qui s'exprime comme le produit de plusieurs rendements (Dahi, 2016) :

- Le rendement « énergétique » qui est le rendement de conversion des photons absorbés en photons utiles à la formation d'espèce radicalaires. Il prend en compte le phénomène de recombinaison. Ce rendement dépend de la nature du catalyseur ainsi que de la *VVLAER* ; le rendement « maximum » se définit dans le cas où tous les photons absorbés sont convertis en électrons ;
- Les rendements quantiques stœchiométriques qui sont intrinsèques aux réactions étudiées. Par exemple dans le cas de la formation d' H_2 , il vaut $\frac{1}{2}$ car il faut $2e^-$ et $2H^+$ pour produire un H_2 .

Cette approche, appliquée avec succès dans le cas de la production de dihydrogène par photocatalyse hétérogène (Dahi, 2016), impose une connaissance précise des mécanismes réactionnels qui interviennent dans le processus photo-catalytique. Des bilans sur les espèces mises en jeu (paires électron-trou, radicaux, polluants, sous-produits) sont établis, des rendements sont associés à chaque bilan ce qui permet *in fine*, par des combinaisons d'équations, de remonter à l'expression de la vitesse locale. Cette approche permet de franchir une étape supplémentaire en tenant compte de l'énergie réellement exploitée par la réaction chimique. La *VVLAER* représente en effet la part absorbée des photons par le milieu mais ne donne pas d'informations sur l'utilisation de ces photons une fois qu'ils sont absorbés.

Le peu de publications rencontrées dans la littérature qui couplent la VVLAER et la notion de rendements quantiques (Alfano et al., 1994; Dahi, 2016; Pruvost et al., 2011b; Satuf et al., 2008) s'explique par la complexité de la démarche. Comme indiqué précédemment, les étapes réactionnelles doivent être clairement identifiées pour pouvoir effectuer des bilans matières pour chaque espèce chimique. Les rendements et les paramètres intervenant dans ces bilans sont en général inconnus et requièrent donc d'être identifiés par une optimisation multiparamétrique et à partir d'expérimentations dédiées. Dans la pratique, un processus de photo-dégradation engendre par nature de très nombreux sous-produits et réactions secondaires rendant de fait la démarche difficilement applicable.

II.4.4 Récapitulatif

La plupart des expressions des lois cinétiques rencontrées dans la littérature sont établies sur le modèle générique de l'**Équation 1-1** selon des lois empiriques qui prennent en compte les deux grandeurs clefs (Lasa et al., 2005). Les constantes cinétiques intervenant dans ces modèles sont généralement identifiées grâce à des mesures expérimentales de concentrations.

La dépendance de ces lois au flux de photons « disponible » est traitée avec des niveaux de simplifications très variables et parfois excessifs au regard de la réalité du transfert radiatif en milieu hétérogène réactif. Certains auteurs incluent dans les lois uniquement le flux incident, d'autres un flux moyen absorbé obtenu par des mesures expérimentales et des lois photoniques simplifiées ou empiriques. La grandeur énergétique est également exprimée le plus souvent en $W.m^{-2}$ et quelques fois en moles de photons. s^{-1} (Emeline et al., 2000; Salaices et al., 2001). Pour ce type de lois, les constantes cinétiques sont des constantes apparentes dépendantes des conditions opératoires (concentration initiale en polluant, épaisseur optique, flux incident). Les modèles cinétiques sont alors difficilement extrapolables à plus grande échelle (Li puma, 2005; Otálvaro-Marín et al., 2019).

Une approche plus rigoureuse implique de tenir compte de la part réelle de photons absorbée localement par le milieu, la VVLAER, dans le but d'écrire une loi de vitesse empirique plus robuste et a priori valable sur une large plage de conditions opératoires (*ie* indépendante de la concentration en photo-catalyseur, ou des concentrations initiales en polluant et de la densité de flux incidente ainsi que des considérations géométriques). Cette

démarche a précédemment été appliquée aux cas de photo-catalyseurs en suspension (Peralta Muniz Moreira and Li Puma, 2020; Satuf et al., 2008; Toepfer et al., 2006) ou au cas des photo-bioréacteurs (Cornet et al., 1995; Pruvost et al., 2011b) mais n'a, à notre connaissance, jamais été étendue au cas de photo-catalyseurs supportés qui constituent pourtant une famille de matériaux de fort potentiel.

Une étape supplémentaire, plus rigoureuse physiquement, et de remonter à la vitesse de réaction étudiée par l'écriture de l'ensemble des étapes réactionnelles du processus photocatalytique, ce qui fait nécessairement intervenir des rendements quantiques très souvent méconnus (Alfano et al., 1994; Dahi, 2016; Pruvost et al., 2011b; Satuf et al., 2008). Aussi cette approche, reste aujourd'hui marginale en raison de sa complexité de mise œuvre comme expliqué précédemment, mais présente l'intérêt majeur d'établir un lien direct entre l'énergie absorbée et celle réellement exploitée pour la réaction étudiée.

I.5 Procédé de photocatalyse hétérogène en fonctionnement continu

En photocatalyse hétérogène, la majorité des procédés sont mis en œuvre en mode batch, en particulier en photocatalyse hétérogène solaire comme il a été établi en section I.2. Dans le cas du mode batch, le volume de l'effluent à traiter et sa composition est fixe. Le temps de dégradation du polluant d'étude est fixé selon le niveau d'abattement requis (Alfano et al., 2000) qui dépend de la cinétique réactionnelle du polluant. En appliquant des conditions solaires de traitement, donc non maîtrisables, le temps de dégradation va directement dépendre des conditions d'irradiation notamment influencées par les conditions météorologiques. Dans l'industrie, le mode batch est généralement employé pour traiter de quantités limitées.

Un autre mode de fonctionnement est le fonctionnement continu qui permet de traiter sans interruption un débit de matière. Industriellement, le mode continu est plus facile à mettre en œuvre et permet une diminution des coûts de fonctionnement. Il permet également d'envisager des performances stables même en cas de conditions opératoires variables, notamment via le contrôle du temps de séjour des polluants (Alfano et al., 2000; Mozia, 2010).

En photocatalyse hétérogène, la raison principale au frein du développement de réacteurs ouverts à l'échelle pilote, est très certainement liée à la difficulté technique de

séparation du photo-catalyseur de l'effluent traité, dans le cas des suspensions qui sont encore majoritairement plus utilisées que les médias supportés. Cette séparation est une des conditions essentielles pour le développement à grande échelle de la photocatalyse hétérogène (Chang et al., 2016).

II.5.1 Technologies de séparation

Plusieurs technologies permettant de contenir le photo-catalyseur en suspension à l'intérieur du photo-réacteur ouvert se sont développées depuis les années 2000. Elles reposent essentiellement sur la filtration, avec la mise au point de réacteurs à membrane. Ces réacteurs à membranes sont soit mis en œuvre avec une suspension soit avec le catalyseur déposé sur une membrane (Zhang et al., 2016). Une autre méthode rencontrée mais marginale, est la séparation par décantation des suspensions.

II.5.1.1 Séparation par technologies membranaires

Les réacteurs à membranes peuvent être classés selon deux types. Soit le système de filtration est intégré dans le réacteur, dans ce cas la membrane est submergée le milieu réactionnel (**Figure 1-8**) ou éventuellement placée juste avant la sortie, soit il est séparé du procédé de traitement et un système de recyclage du catalyseur est alors mis en place (**Figure 1-9**). Dans le premier cas, le catalyseur se trouve en suspension dans le volume réactionnel ou alors est directement déposé sur la membrane qui est en contact avec la solution. Dans le second cas, le catalyseur est systématiquement en suspension. On parle alors de couplage ou procédé hybride qui sont les plus présents dans la littérature (Mozia, 2010).

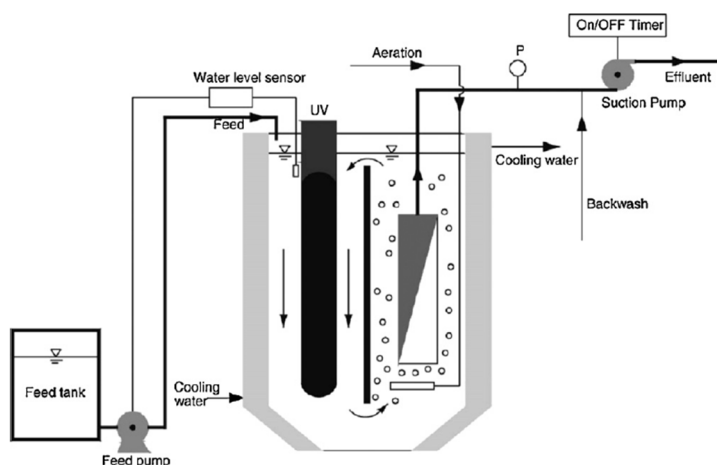


Figure 1-8 Schéma d'un photo-réacteur à membrane immergée (Fu et al., 2006).

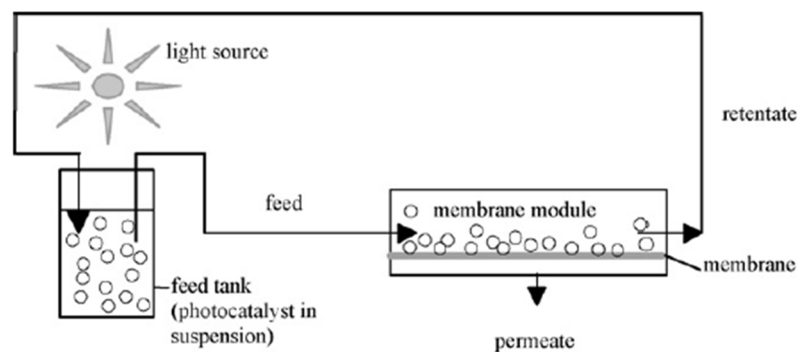


Figure 1-9 Schéma du principe d'un photo-réacteur à membrane séparée (Mozia, 2010).

L'utilisation de membranes pour séparer les suspensions de photo-catalyseurs présentent de nombreuses difficultés relatées par la littérature. Le matériau choisi doit pouvoir être résistant à l'abrasion du photo-catalyseur. Une revue (Janssens et al., 2017) préconise à ce sujet l'utilisation de membranes en polymère recouverte d'une couche céramique pour résister à l'abrasion. En ce qui concerne les tailles de pores, on distingue la nano ou l'ultrafiltration (tailles de pores de 1 nm à 1 µm) et la microfiltration (de 0,1 et 10 µm). Dans un objectif de maintien du photo-catalyseur dans le réacteur, les plus présentes dans la littérature sont les systèmes de nanofiltrations en raison de l'utilisation majoritaire du degussa P25 de taille centrée sur 20 nm (Chong et al., 2010). Les membranes de type nanofiltration ou osmose inverse sont d'ailleurs couramment utilisées pour des post-traitements de micropolluants par séparation physique (Ganiyu et al., 2015; Luo et al., 2014). L'inconvénient principal de ces membranes de nanofiltration, est qu'elles se colmatent ce qui réduit le débit de perméat. L'article (Shon et al., 2008) observe que le débit de perméat est réduit par l'utilisation de membrane jusqu'à atteindre un régime permanent ; d'autres parlent d'un seuil critique en-dessous duquel le débit de perméat reste constant (Chin et al., 2007). La plupart de temps, il faut nettoyer ou changer les membranes régulièrement (Chong et al., 2010; Zhang et al., 2016). Le colmatage provient des particules de catalyseur de tailles de l'ordre du diamètre de pores qui viennent les obstruer (Zhang et al., 2016). Il provient également d'un dépôt («cake-layer») du photo-catalyseur sur les parois qui se forme. Le colmatage peut également provenir de la nature de l'effluent. Par exemple, pour des effluents riches en matières organiques naturelles, ce qui est la cas d'effluents secondaires, le risque de colmatage est fortement augmenté (Ganiyu et al., 2015). Dans ce cas, les membranes avec dépôt du photo-catalyseur sont adaptées car le photo-catalyseur peut nettoyer localement l'encrassement de la membrane et de récentes recherches s'intéressent aux membranes polymères-TiO₂ qui

présentent des performances prometteuses (Tran, 2019). Ce type de membrane évite également le colmatage par les particules de photo-catalyseur puisque celui-ci est directement déposé dessus (Mendret et al., 2013).

Des revues font l'inventaire des méthodes pour éviter l'encrassement des membranes par les suspensions de photo-catalyseurs (Zhang et al., 2016). Pour décoller la couche de TiO_2 , un rétro-lavage peut être mis en place par envoi de jets d'air ou d'eau à contre-courant. Certains auteurs (Mozia et al., 2005; Plakas et al., 2016) envoient de l'air en continu sur les parois de la membrane ce qui d'une part empêche le dépôt de TiO_2 et d'autre part, améliore l'efficacité photo-catalytique et crée de la turbulence dans le milieu. Des agents nettoyants peuvent également être utilisés afin d'oxyder des espèces encrassantes, ils sont parfois prescrits par le fabricant de la membrane. L'article (Plakas et al., 2016) présente un réacteur en mode continu à membrane intégrée qui utilise toutes ces méthodes et ce de façon automatisée.

D'autres paramètres peuvent également être ajustés pour optimiser l'utilisation de la membrane : le pH de la suspension et sa concentration et la pression du débit de soutirage. Selon le pH du milieu, les propriétés de surface des membranes (liées à leur nature chimique) sont modifiées et des effets de rejets peuvent avoir lieu des particules encrassées et ainsi réduire le colmatage (Zhang et al., 2016). Comme mentionné précédemment, le pH modifie également la distribution de taille des particules de photo-catalyseur ce qui peut réduire l'encrassement. À titre d'exemple, les auteurs Molinari et al. (Molinari et al., 2006) ont étudié l'influence du pH et de la pression sur les rejets de membranes. Les auteurs (Benotti et al., 2009) ont étudié l'effet de la concentration en TiO_2 sur l'encrassement.

Ils existent de nombreuses publications récentes mettant en évidence la fonctionnalité des réacteurs membranaires (Darowna et al., 2014; Doll and Frimmel, 2005; Plakas et al., 2016; Sarasidis et al., 2014; Shon et al., 2008). En revanche, certaines publications sont encourageantes mais ne présentent pas d'études exhaustives relatives à l'utilisation de membranes : il n'est pas systématiquement mention des débits de perméats, ni du temps d'utilisation de la membrane avant son encrassement (Fu et al., 2006; Plakas et al., 2016) ou encore de l'encrassement éventuel du photo-catalyseur dans le temps du fait d'une utilisation continue, et parfois seule une expérience est présentée ne permettant pas de véritablement conclure (Chin et al., 2007).

Le pilote présenté dans l'article (Plakas et al., 2016) ayant traité du diclofénac ainsi que celui de l'article (Benotti et al., 2009) ayant traités 32 polluants pharmaceutiques, sont des rares exemples de réacteurs opérationnels à ce jour et concluant en la faveur des procédés membranaires pour traiter de façon continue les micropolluants par oxydation avancée. Les études sur des effluents complexes restent marginales, on peut citer les auteurs Darowna et al. (Darowna et al., 2014) qui ont étudié la dégradation de trois polluants pharmaceutiques dopés dans des effluents primaires et secondaires par un procédé de distillation membranaire ainsi que les travaux de plantard et al (Plantard et al., 2018) où la solution traitée provient d'un effluent de STEP contenant des polluants pharmaceutiques. Les auteurs utilisent en premier lieu une membrane de nanofiltration pour séparer les polluants pharmaceutiques de l'effluent et les concentrer, afin dans un deuxième temps de leur appliquer un traitement photo-catalytique en batch. Cette méthode innovante leur permet de traiter de façon ciblée les polluants contenus dans un effluent par une étape de pré-séparation/concentration mais au contraire des précédentes, ne repose pas sur un traitement en continu.

II.5.1.2 Séparation par décantation des suspensions

Si la décantation est parfois évoquée comme étape nécessaire de post-traitement dans la littérature, aucun article à ce sujet n'a été trouvé dans la littérature dans le cas de systèmes travaillant en mode continu. Dans le cas de particules nanométriques, l'inconvénient majeur clairement identifié est que le temps de décantation dure plusieurs heures. Afin d'accélérer ce processus, les méthodes chimiques conventionnelles des stations d'épuration telles que la coagulation et la floculation sont utilisées (Mozia et al., 2005). Néanmoins ces méthodes utilisent des agents chimiques et requièrent également une séparation des agents chimiques du catalyseur à l'issue de la décantation. De plus, ils peuvent encrasser le catalyseur, ne pas être compatibles avec le procédé de traitement ou s'avérer incompatibles avec des volumes importants (Alfano et al., 2000) voire impossible à mettre en œuvre dans le cas d'une réutilisation du photo-catalyseur (Malato et al., 2009; Mozia, 2010). Le temps de décantation peut également être accéléré par un ajustement du pH à l'issue de la phase de traitement, ce qui a fait l'objet d'un brevet (Blanco J, Malato S, de las Nieves J, Fernandez P, 2001, EP 1 101 737 A1). Les auteurs montrent qu'en se plaçant au PZC d'une suspension nanométrique de degussa P25 dans un réacteur pilote solaire de 40 L, la décantation prend 5h contre 24h au mieux sans intervention (Fernández-Ibáñez et al., 2003). En effet, au point de zéro charge (*ie* lorsque la surface des particules est non chargée), la taille des agglomérats est maximale

donc la sédimentation est plus rapide. Cette méthode présente également l'avantage de réutiliser le catalyseur sans altération de ce dernier (si l'eau traitée est évacuée).

Pour résumer cette problématique de séparation, les réacteurs à membrane fonctionnels restent peu nombreux dans la littérature photo-catalytique car la mise au point ou la gestion de la membrane s'avère difficile en pratique. De plus, un manque d'études économiques rend difficile l'évaluation de la faisabilité économique de ces technologies (Janssens et al., 2017). La gestion des photo-catalyseurs en suspension dans les réacteurs ouverts reste un verrou technologique d'actualité. Il n'existe d'ailleurs à ce jour pas d'installation à l'échelle pilote en mode continu.

II.5.2 Modélisation d'un réacteur ouvert

Pour une loi cinétique donnée, les performances chimiques d'un réacteur ouvert sont influencées par la cinétique chimique, la distribution des temps de séjour (DTS), l'état de ségrégation du fluide et la précocité du mélange (Levenspiel, 1999). De façon schématique, plusieurs temps sont associés à ces paramètres : le temps de réaction qui caractérise la vitesse de réaction, la DTS qui caractérise le temps passé par le fluide dans le réacteur et le temps de micro-mélange qui caractérise l'état de ségrégation.

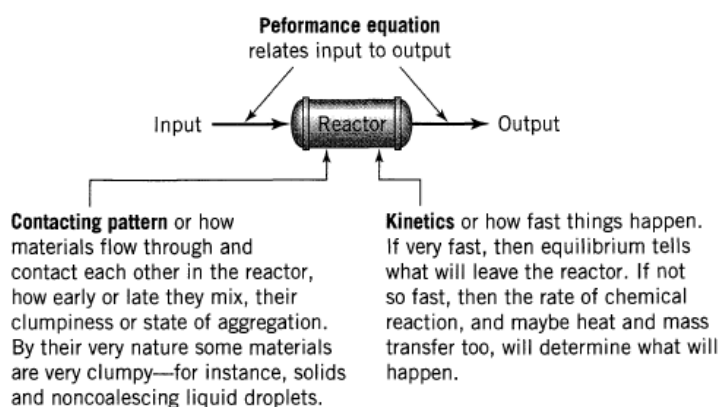


Figure 1.2 Information needed to predict what a reactor can do.

Figure 1-10 Figure extraite de (Levenspiel, 1999).

II.5.2.1 Le temps de réaction

En chimie, le temps de réaction se définit comme le temps mis pour abattre complètement le réactif d'étude. Il dépend de la cinétique de la réaction mise en jeu. En photocatalyse hétérogène, la cinétique est, comme nous l'avons vu précédemment (section II.4) bien décrite dans la littérature et dépend du couple polluant/photo-catalyseur.

II.5.2.2 La distribution des temps de séjour

Les molécules chimiques entrantes dans un réacteur ouvert n'y passent pas le même temps selon le chemin qu'elles empruntent. Ce temps dépend des conditions hydrodynamiques imposées et de la géométrie du réacteur (Levenspiel, 1999; Villiermaux, 1994). Elles se retrouvent donc en sortie du réacteur à des temps différents et donc avec des taux d'avancements différents si une réaction chimique a lieu. Connaissant le temps de réaction, la détermination de l'ensemble de ces temps passés, dits « temps de séjour » permet de remonter aux performances chimiques du réacteur. En pratique, plutôt que de les déterminer par la résolution des équations de Navier-Stokes qui permettent de remonter aux profils de vitesses dans le réacteur, une approche systémique est employée en définissant la fonction de distribution des temps de séjours dans le réacteur (la DTS nommée E) (Levenspiel, 1999). $E(t_s)dt_s$ est la fraction du débit de sortie contenant des molécules d'âges compris entre t_s et t_s+dt_s (Villiermaux, 1994) ou autrement dit, $E(t_s)$ est la densité de probabilité du temps de séjour t_s en sortie du réacteur. Cette fonction a toutes les propriétés d'une distribution au sens mathématiques du terme.

La DTS caractérise l'hydrodynamique du réacteur c'est pourquoi elle se définit bien en termes de fraction de débit volumique et non en termes de concentration. Indépendamment des réactions chimiques, la détermination de la DTS de façon expérimentale permet de diagnostiquer des défauts d'écoulements d'un système (court-circuit, volume mort, zones fortement mélangées, etc) (Schweich, 2001).

Elle est parfaitement établie dans le cas des réacteurs ouverts dits « idéaux » que sont le réacteur piston ou le réacteur parfaitement agité. Dans le cas de systèmes non idéaux, elle se détermine de façon expérimentale à partir de modèles d'écoulements tels que par exemple le modèle à dispersion axiale où l'écart au cas idéal du réacteur piston est quantifié, ou encore

le modèle des mélangeurs en cascade ou le modèle de Cholette et Cloutier pour lesquels le réacteur réel est représenté comme une association de réacteurs idéaux, etc.

À titre d'exemple, la DTS d'un réacteur parfaitement agité est :

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Équation 1-13}$$

Où τ est le temps de passage. Ce réacteur est celui qui a la distribution de séjour la plus étalée. Cette DTS permet par exemple de définir que le temps de séjour 3τ est celui pour lequel il reste 5% des molécules initialement présentes (1% pour 5τ) (Villiermaux, 1994).

II.5.2.3 L'état de ségrégation du fluide

L'état de ségrégation du fluide dépend de la façon dont les réactifs sont mélangés dans le système réactionnel (du système d'agitation par exemple) et de la nature du fluide. Deux cas extrêmes se distinguent : la représentation du fluide en macro-fluide ou en micro-fluide.

Le macro-fluide est la représentation d'un fluide par un ensemble de paquets (ou filets) de molécules ayant chacun un âge interne. Les paquets sont mélangés dans le réacteur mais n'interagissent pas entre eux. Par exemple, un paquet peut contenir un réactif A et un paquet un réactif B sans qu'ils ne puissent réagir. La concentration est donc inhomogène au sein d'un macro-fluide et chacune des entités est prise en compte (Levenspiel, 1999) (Schweich, 2001).

Le cas extrême inverse est le modèle du micro-fluide : les paquets sont infiniment petits, définis à l'échelle microscopique ou moléculaire et le fluide est alors étudié comme un ensemble homogène où les molécules se mélangent et interagissent avec leurs voisines.

Un fluide réel se situe généralement entre ces deux états et se décrit non pas par la notion de paquets réservée au macro-fluide mais par le terme « agrégat ». C'est l'association d'agrégats qui évoluent et échangent de la matière au cours du temps.

L'état de ségrégation est caractérisé en pratique par le du temps de micro-mélange. Il correspond au temps mis par le fluide pour passer de l'état de macro-mélange (paquets de concentrations différentes) à l'état de micro-mélange (concentration homogène) appelée également « décroissance de ségrégation ». Ce passage s'effectue en plusieurs étapes et sous plusieurs échelles (échelles de Kolmogorov, Batchelor, etc.) qui se décrivent par des modèles (Schweich, 2001). Certains modèles prennent en compte les processus physiques de passage

du macro-mélange au micro-mélange tel que le modèle « d'Interaction par échange avec la moyenne » tandis que d'autres n'en tiennent pas compte, tel que la méthode de la « précocité du mélange » (Schweich, 2001). En pratique, le temps de micro-mélange est difficile à déterminer que ce soit de façon expérimentale où du matériel spécifique (sondes très précises) et des réactions particulières sont à mettre en place, ou de façon théorique où les corrélations empiriques sont multiples.

Dans un fluide ayant un état de ségrégation, il existe donc une distribution de concentration locale. Elle se quantifie par la fonction densité de probabilité (pdf) de concentration. $p(C)dC$ est la probabilité qu'un agrégat de fluide, situé en un point donné, est une concentration comprise entre C et $C+dC$ (Schweich, 2001).

II.5.2.4 La précocité de mélange

Dans le cas des systèmes ouverts, et en particulier des systèmes à plusieurs entrées, la notion de précocité de mélange intervient également : c'est la façon dont les réactifs sont introduits dans le système, s'ils sont mélangés « tôt » ou « tard ». Dans le cas d'un macro-fluide, la précocité de mélange n'importe pas mais dans des cas intermédiaires et celui des micro-fluides elle est à prendre en compte dans la représentation des résultats (Levenspiel, 1999 ; Schweich, 2001).

II.5.2.5 Comment procède-t-on en pratique ?

Dans la pratique, la plupart des fluides sont assimilés à des micro-fluides et la modélisation des réacteurs par les équations de bilan matière est employée. En revanche, dans le cas de fluide intermédiaire, pour déterminer les performances d'un réacteur, la démarche est assez complexe du fait que l'état de ségrégation, la précocité du mélange et la DTS sont fortement interdépendants. La notion de distribution des interactions a été introduite pour faire le lien (Schweich, 2001).

Pour résumer, afin d'établir un modèle de représentation d'un réacteur ouvert, il est nécessaire d'une part de connaître la cinétique qui en photocatalyse hétérogène dépend du rayonnement, et d'autre part, de mettre au point un « modèle hydrodynamique » en déterminant la distribution des temps de séjour (DTS) et l'état de ségrégation du fluide.

II.6 Utilisation de composites dioxyde de titane/charbon actif pour la gestion des intermittences

II.6.1 Préambule

Depuis plusieurs années déjà, l'équipe SHPE du laboratoire PROMES travaille sur l'association adsorbant/photo-catalyseur pour différents objectifs en lien direct avec la dépollution de l'eau. Ces applications, notamment menées dans le cadre des doctorats de Thomas Janin (Janin, 2011) et Marianne Miguet (Miguet, 2015), ont d'abord concerné la possibilité de régénérer une colonne d'adsorption préalablement saturée en polluants. T. Janin a mesuré la capacité du charbon actif sélectionné aussi bien à adsorber qu'à désorber (sans apport de chaleur) et a étudié de façon numérique la possibilité de régénération de la colonne par un couplage avec un procédé de photocatalyse hétérogène. M. Miguet a mis en œuvre une régénération de la colonne par voie thermique solaire et, a appliqué un photo-traitement du distillat obtenu. Dans les deux cas, les étapes de charge de l'adsorbant et de régénération de la colonne étaient dissociées à la fois dans le temps et dans l'espace (Goetz et al., 2013; Miguet et al., 2016, 2015). Plus récemment, les travaux de thèse de Cédric Chekem (Telegang Chekem, 2017) ont concerné l'élaboration d'un matériau composite charbon actif/dioxyde de titane. Ce matériau a été élaboré par imprégnation de Sol commercial de TiO_2 (Cristal France SAS) au sein de particules de charbon actif ; recuit sous air à la température de 250°C (Chekem et al., 2017). L'objectif recherché était l'obtention de composites susceptibles d'opérer simultanément la double fonctionnalité de sorption et dégradation photo-catalytique (Telegang Chekem et al., 2018). La possibilité d'une régénération d'un adsorbant opérée *in situ* via un processus de dégradation photo-catalytique d'un micropolluant (le phénol) a pu ainsi être démontrée dans ces travaux de thèse par de premiers essais menés en réacteur batch couplé à la mise au point d'un modèle. Néanmoins, une perte progressive de la capacité de traitement a été observée au cours de cycles successifs de sorption-photocatalyse.

Il apparaît alors envisageable que ce type de composites permettent de gérer l'intermittence ou les discontinuités de la ressource solaire (effets météorologiques). Un matériau composite charbon actif/dioxyde de titane offre l'opportunité de concevoir un procédé de photo-oxydation basé sur l'utilisation du rayonnement solaire et fonctionnant en mode continu sur de longues périodes. L'adsorbant assure la fonctionnalité de stockage des

polluants en l'absence de ressource solaire (périodes nuageuses, nuit). Ainsi, lorsque la lumière n'est pas suffisante pour activer le catalyseur, c'est le phénomène de transfert matière qui prédomine. Quant au photo-catalyseur, il permet la photo-dégradation de la matière organique présente dans l'eau mais également stockée sur l'adsorbant : cela permet la régénération de l'adsorbant dès que le composite est à nouveau irradié par la ressource solaire. Ainsi, lorsque le rayonnement est suffisant, le couplage de l'adsorbant et du catalyseur assure une synergie de leurs propriétés. Dans la littérature, cette utilisation des matériaux composites pour la gestion de l'intermittence solaire n'a, à notre connaissance, jamais été envisagée.

II.6.2 Utilisations des matériaux composites

Dans la littérature, les matériaux adsorbant/photo-catalyseur ont à l'origine vu le jour dans le but d'améliorer l'efficacité photo-catalytique par rapport à l'usage du photo-catalyseur seul, ce qui a été nommé « effet synergique » et ainsi promouvoir le développement de procédé de dépollution plus efficaces (MiarAlipour et al., 2018; T-T Lim et al., 2011). Une autre application qui s'est développée dans la littérature, et notamment étudiée par l'équipe SHPE comme mentionnée précédemment, est la possibilité de régénérer le matériau adsorbant grâce à la présence du semi-conducteur (MiarAlipour et al., 2018; Telegang Chekem et al., 2018). Les adsorbants sont couramment utilisés dans le cadre du traitement de l'eau. Or, une fois saturés, les adsorbants doivent être régénérés ou remplacés. Dans ce sens, la principale voie de régénération est la régénération thermique qui s'avère très coûteuse et énergivore au contraire d'une régénération par voie solaire (Miguet et al., 2016). Les différentes utilisations des adsorbants/photo-catalyseur développés dans le cadre de la dépollution de l'eau sont listées et résumées dans un tableau récapitulatif à la fin de cette section.

II.6.2.1 Effet synergique

Ce sont à l'origine les travaux des auteurs Herrmann et Matos (Herrmann et al., 1999; Matos et al., 2001, 1998) qui parlent d'effet « synergique » lié à l'association de charbon actif et de dioxyde de titane. Dans ces premières études, les deux matériaux ne sont pas associés et sont simplement mélangés de façon homogène sous la forme d'une suspension. Les auteurs établissent que la capacité de traitement du mélange est supérieure à celle du photo-catalyseur seul dans les mêmes proportions, propriété attribuée à une meilleure activité photo-

catalytique. Pour la justifier, ils mettent en avant l'idée d'une surface commune entre le CA et le TiO_2 . La présence du charbon permet d'adsorber les polluants et de concentrer ceux-ci « à proximité » du TiO_2 . Les auteurs (Herrmann et al., 1999) montrent qu'en faisant varier la concentration initiale en polluants les effets synergiques ne sont pas retrouvés. Ils concluent que les proportions en photo-catalyseur et en CA doivent être adaptées à la concentration initiale en polluant car si l'adsorption est excessive, elle nuit à la photo-dégradation du polluant. Des recherches plus récentes ont tenté de confirmer et d'expliquer l'effet synergique mis en avant par l'association des deux matériaux (Andriantsiferana et al., 2014; Luo et al., 2019; Sheng et al., 2019; Wang et al., 2009; Yap and Lim, 2012). Dans ces recherches, les matériaux adsorbant et photo-catalyseur sont associés au contraire des études originelles. D'autres auteurs se sont intéressés au rôle et aux propriétés du CA sans le phénomène d'adsorption (Martins et al., 2017). Ils ont élaboré un composite TiO_2 -CA par méthode sol-gel pour lequel le CA ne développe pas de propriétés de sorption. Ils concluent que l'effet synergique est dû à la capacité de l'adsorbant à conduire les électrons et donc à les rendre plus disponibles pour réagir avec les piègeurs d'électron. Ils ont également montré que ces composites peuvent être utilisés en conditions solaires et réutilisés sans être détériorés. Plus récemment, les auteurs (Luo et al., 2019; Sheng et al., 2019) ont justifié l'effet synergique par le fait que la présence du CA limite les recombinaisons des charges. Dans la littérature, l'effet synergique pressenti par les auteurs Hermann et Matos dans les années 2000, est aujourd'hui un fait qui semble acté mais qui s'avère être très mal quantifié. En effet, la distinction de la part due à l'adsorption de celle due à la photo-dégradation pour expliquer la disparition du micropolluant en phase liquide, est dans les faits difficile à maîtriser et à mettre en évidence expérimentalement. Dans tous les cas, l'association intime est mise en évidence comme plus favorable qu'un simple mélange. Il ressort que l'effet synergique mis en avant ainsi que l'effet photo-catalytique avéré, dépendent de la nature des matériaux associés, du processus d'élaboration et des conditions opératoires (pH, température, composition). Par exemple, le procédé d'association peut modifier la forme cristalline du catalyseur et le désactiver ou encore endommager les pores de l'adsorbant et leur forme géométrique ce qui joue sur la surface spécifique (Ribeiro et al., 2020). Un traitement supplémentaire peut être alors nécessaire pour réactiver le catalyseur (Matos et al., 2017).

De très récentes études promeuvent l'utilisation de matériaux composites en 3D (Luo et al., 2019; Sheng et al., 2019). Ils permettent à la fois d'améliorer l'activité photo-catalytique par

rapport à du TiO₂ seul et de s'affranchir de la problématique de séparation. Ils peuvent ainsi être testés en réacteur ouvert ce que les auteurs ont fait dans une configuration de type réacteur piston (Luo et al., 2019; Sheng et al., 2019). En s'affranchissant de nombreux inconvénients pointés du doigt dans la littérature (problème de séparation, faible activité photo-catalytique), ces composites 3D semblent très prometteurs pour un développement à plus grande échelle (MiarAlipour et al., 2018).

II.6.2.2 Régénération de l'adsorbant

La régénération de l'adsorbant par le photo-catalyseur a été moins étudiée (MiarAlipour et al., 2018). Au-delà des travaux de l'équipe SHPE mentionnés dans la partie introductive, les auteurs Yap et Lim (Yap and Lim, 2012) ont montré que sur trois cycles successifs, l'activité photo-catalytique du matériau N-TiO₂/CA actif dans le visible, n'était pas modifiée. Ils en déduisent que l'adsorbant se régénère totalement. Ces auteurs concluent que leur composite serait prometteur pour une application solaire avec une alternance entre des cycles d'adsorption (la nuit) et de dégradation-régénération (le jour). Ils mentionnent ainsi de façon indirecte la gestion de l'intermittence. Les auteurs Zhu et al. (Zhu and Zou, 2009) ont étudié l'influence de différents paramètres sur la régénération du matériau photo-catalytique CA-TiO₂ retenu pour leurs études. Ils ont montré qu'à partir de 16h d'irradiation, l'adsorbant été totalement régénéré par photocatalyse. Ils ont également mis en avant que l'utilisation de H₂O₂ combiné à l'UV, diminuait par 4 ce temps et que l'utilisation d'ultrasons combinée à l'UV, ne requérait plus que 30 min de régénération.

La question de la régénération fait l'objet de moins de recul en comparaison de la question de l'effet synergique. Il ressort que les travaux montrent que la régénération est partielle à totale selon les matériaux employés ou encore selon la durée de l'illumination. Elle est exclusivement étudiée dans des procédés batch. La revue (MiarAlipour et al., 2018) mentionne d'ailleurs à ce sujet en ouverture, qu'il serait intéressant d'étudier la possibilité de régénérer l'adsorbant dans un système ouvert.

II.6.2.3 « Photo-catalyseur jour-nuit »

Des recherches très récentes ont retenu notre attention en ce qui concerne l'intermittence (Liu et al., 2020). Les auteurs ont mis au point un nouveau type de photo-

catalyseur nommé « day-night photocatalyst » permettant d'assurer un traitement photocatalytique en l'absence de lumière. Il s'agit d'un composite combinant un photo-catalyseur à un matériau ayant la capacité de stocker, non pas des polluants, mais des charges générées. Ainsi en présence d'accepteurs d'électrons, le matériau restitue les charges électrons-trous pendant les phases non irradiées pour induire la production de radicaux. Pour être actif en l'absence de lumière, ce matériau doit préalablement être irradié avant d'être mis en contact avec une solution de polluant. Testés sur cinq polluants dont le phénol, les auteurs ont montré qu'une durée seuil d'irradiation était atteinte, qui dépend de la capacité de matériau à stocker des charges. Au-delà de cette durée seuil, le matériau ne stocke pas davantage de charges. Une réutilisation sans modification de l'activité photo-catalytique sous cinq cycles est également présentée (une première étape d'éclairage du matériau et une seconde étape dans le noir où le matériau chargé est mis en contact avec la solution de polluant). Ce matériau peut également s'utiliser comme un photo-catalyseur « classique » c'est-à-dire directement en présence de l'effluent à traiter et sous irradiation. Dans ce cas l'activité photo-catalytique est supérieure à celle « sans lumière ».

II.6.3 Récapitulatif

Le **Tableau 1-3** est un récapitulatif des principales publications traitant des utilisations dans la littérature de matériau composite, principalement CA-TiO₂.

Les matériaux composites ont essentiellement été étudiés pour l'aspect amélioration de l'activité photo-catalytique. L'effet synergique est justifié soit par la proximité entre les polluants et le photo-catalyseur, soit par une diminution du phénomène de recombinaison des charges. L'étude de la régénération est également abordée mais de façon moins importante et plus récente. Elle a lieu partiellement ou totalement selon les conditions opératoires. La gestion des intermittences par un matériau composite adsorbant-photo-catalyseur est en revanche, peu traitée dans la littérature. Ce constat est encore plus marqué dans le cas de procédés solaires de photo-oxydation.

Dans un objectif de gestion de l'intermittence de la ressource solaire par un matériau composite, les deux applications abordées précédemment sont centrales et couplées. Si la régénération ne se produit pas, le matériau photo-catalytique va a priori se saturer et perdre sa capacité de stockage. Elle soulève en revanche de nombreuses questions. Dans un premier

temps, d'ordre expérimental mais aussi et dans un second temps, d'ordre théorique. Le développement d'un modèle de couplage des phénomènes sorption/photocatalyse/transfert radiatif, paraît à terme primordial pour comprendre et maîtriser l'ensemble des processus mis en jeu. Cette problématique est marginale dans la littérature. Les études dans la littérature sont ainsi essentiellement expérimentales avec pour objectif la compréhension des mécanismes justifiant l'effet synergique. Seuls les travaux de l'équipe SHPE ont à notre connaissance ; établis des modèles de bilans matière couplés (Goetz et al., 2013; Telegang Chekem et al., 2018).

Publications scientifiques	Effet photo-catalytique	Effet synergique	Régénération	Gestion de l'intermittence	Matériaux/points étudiés
(Herrmann et al., 1999; Matos et al., 1998)	√	√			Polluants : 4 chlorophénol et phénol Photo-catalyseur : Mélange non associé de CA et TiO2 - Choix d'une quantité optimale en TiO2
(Matos et al., 2001)					Polluants : phénol, 4-chlorophéno et un herbicide 2,4-D Photo-catalyseurs : Mélange non associé de deux CA et de TiO2 - Réacteur fermé UV - Pilote solaire CPC
(Wang et al., 2009)	√		√		Polluants : orange de méthyle Photo-catalyseurs : quatre CA/TiO2 - Etude de l'influence de la porosité du CA sur l'activité photo-catalytique
(Zhu and Zou, 2009)	√		√		Effluent : eau réelle de STEP clarifiée, DOC = 35,9 mg/L Photo-catalyseurs : cinq AC/TiO2 - Etudes de l'influence de H2O2 ; de la durée et des ultrasons sur la régénération
(Yap and Lim, 2012)	√		√		Polluants : bisphénol-A, sulfaméthazine et acide clofibrique Photo-catalyseur : N-TiO2/AC - Utilisation d'un simulateur solaire

(Goetz et al., 2013; Janin, 2011)	√		√	√	<p>Polluant : 2,4-dichlorophénol Photo-catalyseur : TiO₂</p> <ul style="list-style-type: none"> - Colonne de CA saturée : étude expérimentale - Régénération en discontinu par un procédé de photocatalyse : étude théorique - Modèle de bilans matière couplés
(Andronic et al., 2016)	√				<p>Polluant : phénol, imidacloprid et acide dichloro-acétique Photo-catalyseurs : deux TiO₂/cendres et CuxS (catalyseur actif dans le visible) en suspension</p> <ul style="list-style-type: none"> - Réacteur fermé avec un simulateur solaire - Réacteur CPC (solaire)
(Juan Matos et al., 2017)	√				<p>Polluants : phénol, imidacloprid et acide dichloro-acétique Photo-catalyseur : TiO₂-C et TiO₂-AC en suspension</p> <ul style="list-style-type: none"> - Bêcher et simulateur solaire UV - Réacteur solaire CPC - Modèle cinétique « simpliste »
(Orha et al., 2017)	√				<p>Polluant : acide humique Photo-catalyseur : CA-TiO₂ en suspension</p> <ul style="list-style-type: none"> - Influence du pH - Modèle cinétique simpliste
(Martins et al., 2017)	√				<p>Polluant : tetracycline Photo-catalyseur : CA-TiO₂ en suspension</p>

					Bêcher
(Telegang Chekem et al., 2018)					<p>Polluant : Caféine Photo-catalyseur : CA-TiO₂ en suspension</p> <ul style="list-style-type: none"> - En bêtecher (fermé) - Modèle : écriture de bilans couplés
(Sheng et al., 2019)		√	√		<p>Polluant : colorant méthylène blue Photo-catalyseur : g-C₃N₄/TiO₂ (hétérojonction) en 3D</p> <ul style="list-style-type: none"> - Réacteur ouvert en piston - Stabilité sous 90h de dégradation
(Luo et al., 2019)		√	√		<p>Polluant : colorant RR120 Photo-catalyseur : g-C₃N₄ en suspension</p> <ul style="list-style-type: none"> - Bêtecher (fermé) - Modèles cinétiques avec détermination des constantes cinétiques d'adsorption, de dégradation de surface et en solution (pas de couplage) - Etude de l'influence du pH (6 ou 7)

Tableau 1-3 Résumé des applications des composites adsorbant/photo-catalyseur.

Conclusion et objectifs de la thèse

Ce chapitre bibliographique a mis en évidence l'abondance des recherches menées sur les procédés de photo-oxydation avancée comme méthodes de pré ou post-traitement de polluants bio-récalcitrants. Si l'oxydation par voie solaire, ne constitue pas encore à ce jour, l'essentiel des nombreuses publications sur le sujet, son développement constitue l'enjeu principal de la recherche à ce sujet. L'utilisation directe de l'énergie solaire permet de réduire les coûts économiques et surtout énergétiques, en compatibilité avec le principe du développement durable. La photocatalyse hétérogène est l'un des POA, avec le procédé photo-fenton, adapté à ce type d'énergie. Le verrou reste la gestion des contraintes d'utilisation liées aux caractéristiques de la ressource solaire. Au-delà de la question bien identifiée de l'amélioration de l'efficacité des médias photo-catalytiques par une utilisation plus large et plus efficace du spectre solaire, la question de la gestion de la discontinuité et de l'intermittente de la ressource solaire est peu traitée dans la littérature. L'essentiel des pilotes solaires ont lieu en mode batch à quelques rares exceptions récentes dans le cas du photo-fenton (De la Obra Jiménez et al., 2019; Sánchez Pérez et al., 2020). Dans le cas d'un fonctionnement en mode continu, l'utilisation d'une ressource discontinue impose de rendre compte de manière suffisamment maîtrisée de l'influence de cette dynamique sur la réponse d'un photo-réacteur. Cet aspect doit s'appuyer sur un modèle de représentation du procédé de photocatalyse hétérogène, problématique qui est relativement peu abordée dans la littérature en phase liquide au contraire de la littérature en phase gaz (Boulinguez et al., 2008; Ibhaddon et al., 2007; Muñoz et al., 2019; Nicoletta and Rovatti, 1998).

La modélisation du transfert radiatif dans le milieu hétérogène réactif est la première étape de modélisation d'un photo-réacteur. Dans le cas d'une suspension de particules de photo-catalyseur (Alfano et al., 1986; Cornet, 2007; Mueses et al., 2015), cette dernière fait l'objet d'un certain recul dans la littérature même si elle reste non triviale et est abordée dans le premier chapitre du manuscrit. Celui-ci traite également et de manière beaucoup plus innovante dans le domaine de la photocatalyse hétérogène, du transfert radiatif dans le cas d'un catalyseur supporté, mise en forme qui permet de s'affranchir de la problématique de séparation.

Un développement à plus grande échelle de photo-réacteurs dit ouverts ou en mode continu, offre de nombreuses perspectives en termes de stratégie de contrôle du procédé, tout

particulièrement dans le cas d'une ressource variable telle que l'énergie solaire. Un des principaux verrous réside dans la difficulté de maintenir le catalyseur au sein du volume réactionnel pour un fonctionnement en réacteur ouvert. Si des solutions associant notamment les techniques membranaires sont référencées dans la littérature pour surmonter ce verrou (Mozia, 2010), celles-ci ne sont à ce jour toujours pas suffisamment matures et elles restent employées à l'échelle du laboratoire. Dans ce contexte, l'utilisation d'un catalyseur supporté prend tout son sens. Il est essentiel d'acquérir des données expérimentales permettant de comprendre, décrire le fonctionnement d'un photo-réacteur en mode continu. Ce point fait l'objet du troisième chapitre de ce manuscrit. Celui-ci traite également du point crucial de l'établissement d'un modèle complet de réacteur photo-catalytique ouvert qui tiennent compte du couplage entre le transfert radiatif et la cinétique de la réaction de photo-dégradation et des conditions d'écoulement de l'effluent à traiter. L'objectif est de rendre compte de la dynamique d'un réacteur ouvert nécessairement induite par la dynamique de la ressource solaire.

Gérer cette dynamique passe par des solutions qui peuvent se décliner à l'échelle du matériau. L'option explorée de manière expérimentale dans un quatrième chapitre, est de tirer parti de la double fonctionnalité potentielle de composites obtenus par association d'un adsorbant de charbon actif et du photo-catalyseur TiO_2 . Le principe est alors d'assurer par adsorption un stockage des polluants en absence de lumière et une régénération de celui-ci par l'action du photo-catalyseur lorsque la ressource est suffisante. L'objectif est d'établir, si ce type de matériau est une option réaliste et apporte une réponse efficace à la problématique de l'intermittence de la ressource solaire pour un traitement photo-catalytique opéré en mode continu.

Chapitre 2

Transfert radiatif dans les milieux hétérogènes

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de mettre en place des outils pour représenter le transfert radiatif dans un système de géométrie plane et dans le cas du dioxyde de titane sous deux mises en forme. Ces outils permettent *in fine* le calcul de la vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante (VVLAER) dans le photo-réacteur. Cette dernière représente la quantité de photons absorbés localement par le milieu qui dépend de ses caractéristiques optiques et des conditions opératoires et intervient dans les modèles de lois cinétiques de photo-dégradation comme développé dans le chapitre 1. Le déroulement pour arriver à la représentation du transfert radiatif diffère selon la mise en forme du photocatalyseur, sous forme d'une suspension ou sous forme supportée ; mais le modèle employé, dit « d'homogénéisation du milieu », est similaire.

En première partie sont définies les grandeurs photométriques usuelles du domaine des transferts radiatifs qui sont nécessaires pour comprendre le chapitre et introduire l'équation des transferts radiatifs dont la résolution permet de calculer la VVLAER.

Dans la partie matériel et méthode qui suit, sont présentés les matériaux photocatalytiques employés que sont le dioxyde de titane en suspension dans l'eau ou supporté sur une mousse d'alumine macroporeuse. Un deuxième temps est consacré à la présentation du banc optique de mesures des transmittances des deux médias et à la mise au point du protocole opératoire de mesure.

La troisième partie est consacrée à la détermination du transfert radiatif dans le cas de la suspension en dioxyde de titane pour laquelle le modèle ou l'approche d'homogénéisation du milieu est présenté et repose sur la détermination des propriétés radiatives volumiques du milieu homogénéisé qui permettent la résolution de l'ETR sur ce milieu. La méthode de Monte-Carlo de résolution de l'ETR est présentée ainsi que la validation du modèle par

comparaison des résultats de transmittances calculées aux résultats des mesures expérimentales de transmittance de la suspension.

La quatrième partie concerne la modélisation du transfert radiatif dans le cas du matériau supporté. Le modèle développé et validé pour la suspension est appliqué au matériau supporté en l'assimilant à un milieu effectif homogène de la même façon que pour la suspension. Les propriétés radiatives volumiques effectives du media supporté sont alors obtenues par identification paramétrique à partir de mesures expérimentales de transmittance des mousses.

La dernière partie regroupe les calculs de l'irradiance et de la VVLAER dans les deux médias. Une comparaison est effectuée en introduisant la notion d'épaisseur optique.

I Introduction des notions de base du domaine des transferts radiatifs

Cette partie sert à définir les grandeurs photométriques et leurs liens dans le but d'introduire l'équation du transfert radiatif (ETR). La grandeur photométrique qui intervient dans l'ETR est la luminance ou radiance à partir de laquelle découle les autres définitions utiles par la suite, telles que l'irradiance ou la densité de flux hémisphérique.

I.1 Définitions des grandeurs photométriques

Afin de visualiser les différentes grandeurs photométriques, le repère des coordonnées sphériques est illustré sur la **Figure 2-11**. Ce système de coordonnées fait intervenir deux angles orientés, l'angle polaire θ et l'angle azimutal φ . L'angle solide Ω peut alors être défini au moyen des relations trigonométriques et s'écrit :

$$d\Omega = \frac{d\Sigma}{r^2} \qquad \text{Équation 2-14}$$

Où $d\Sigma$ est la surface d'un petit élément de sphère définie par l'**Équation 2-15**.

$$d\Sigma = r \cdot d\theta \times r \cdot \sin(\theta) \cdot d\varphi \qquad \text{Équation 2-15}$$

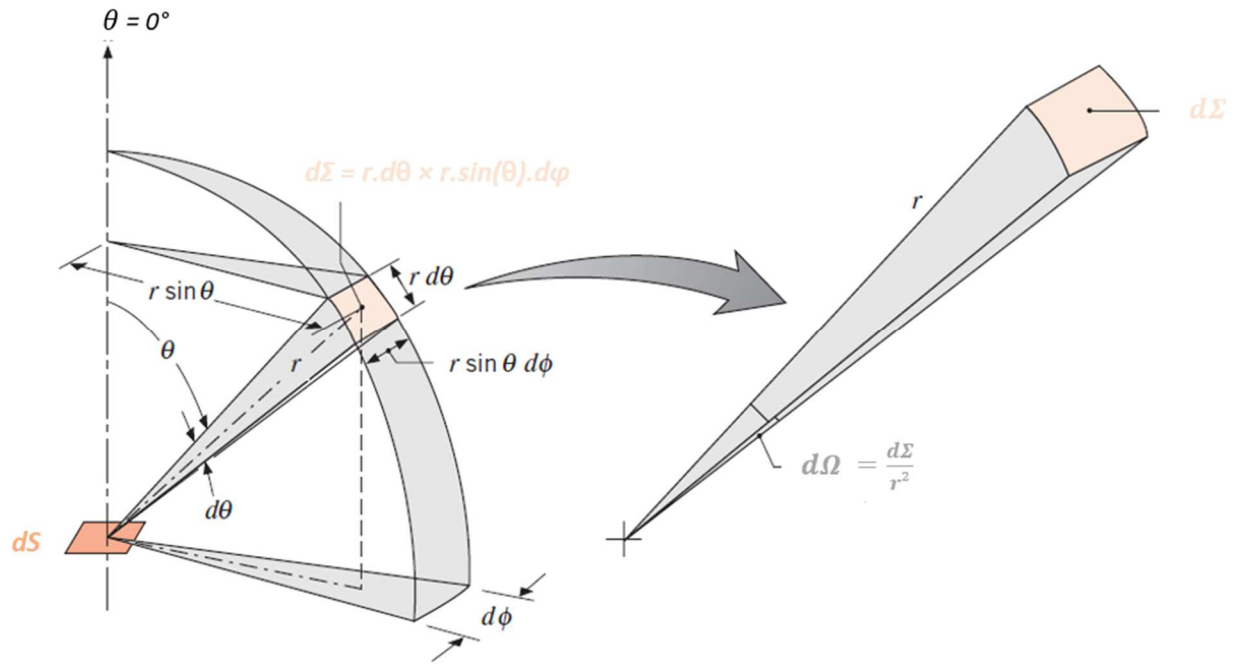


Figure 2-11 Repère de coordonnées sphériques et schéma de l'angle solide (Frank P. Incropera and David P. DeWitt, 2017).

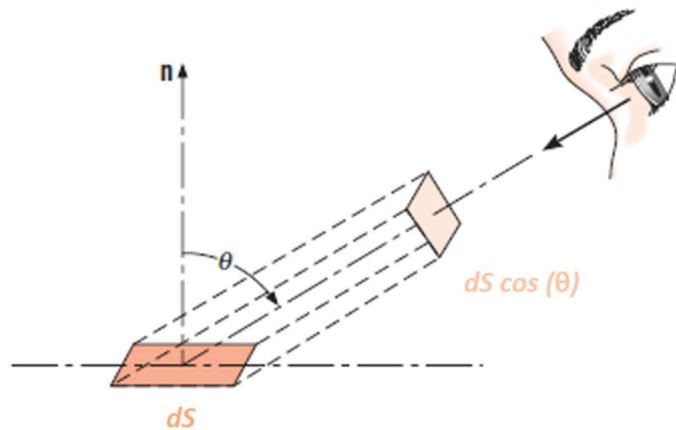


Figure 2-12 Illustration (Frank P. Incropera and David P. DeWitt, 2017) de la projection de dS sur la direction normale à la direction de l'irradiance.

La grandeur photométrique de base dans le domaine des transferts radiatifs est la **luminance** ou **radiance**, définie par l'**Équation 2-16**. Elle représente l'énergie radiante émise d'un élément de surface dans la direction perpendiculaire à cette surface, par unité d'angle solide, par unité de longueur d'onde et par unité de surface normale à cette direction. Cette surface d'émission est $dS \cos(\theta)$ et est illustrée sur la **Figure 2-12**.

$$I_\lambda = \frac{d^3 \phi_e}{d\Omega dS \cos(\theta) d\lambda} \quad \text{Équation 2-16}$$

Où I_λ est la luminance monochromatique en $\text{W.m}^{-2}.\text{nm}^{-1}.\text{sr}^{-1}$; λ est la longueur d'onde de l'énergie radiante en nm et ϕ_e est le flux d'énergie radiante en watts. La luminance est la grandeur qui est donnée par la résolution de l'équation du transfert radiatif en chaque point de l'espace.

L'**irradiance** représente l'éclairement incident et est définie par l'**Équation 2-17**. Elle représente le flux de photons arrivant de toutes les directions (sur 4π stéradians) de l'espace sur un point (**Figure 2-13**) donc renseigne sur la quantité de photons disponibles localement dans un photo-réacteur.

$$G_\lambda = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi I_\lambda \sin(\theta) d\theta d\varphi \quad \text{Équation 2-17}$$

Où G_λ est l'irradiance monochromatique en $\text{W.m}^{-2}.\text{nm}^{-1}$.

La **densité de flux** est la grandeur qui permet de déduire la transmittance. Cette grandeur vectorielle représente le flux de photons ou l'énergie radiante traversant la surface dS dans toutes les directions (intégration sur 4π stéradians). En pratique, elle se définit de façon scalaire l'**Équations 2-18** par projection sur la normale à la surface dS (d'où le produit $\vec{q} \cdot \vec{n}$) et elle se découpe en deux composantes (**Figure 2-13**) : q^+ qui représente le flux de photons sortant de la surface dS intégré sur la demi-sphère sortante ($\theta \in [0, \pi/2]$ et $\phi \in [0, 2\pi]$) et q^- qui représente le flux de photons arrivant sur la surface dS intégré sur la demi-sphère incidente ($\theta \in [\pi/2, \pi]$ et $\phi \in [0, 2\pi]$).

$$\begin{aligned} \vec{q} \cdot \vec{n} &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi I_\lambda \cos\theta d\Omega \\ \vec{q} \cdot \vec{n} &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I_\lambda^+ \cos\theta d\Omega + \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^\pi I_\lambda^- \cos\theta d\Omega = q^+ + q^- \end{aligned} \quad \text{Équations 2-18}$$

Où \vec{n} est la normale à la surface dS , q est la densité de flux hémisphérique de photons en W.m^{-2} ; q^+ et q^- sont les densités de flux hémisphériques positive et négative respectivement.



Figure 2-13 Schémas de l'irradiance (à gauche) et des densités de flux hémisphériques positives et négatives (à droite).

La **transmittance**, est le ratio entre la densité hémisphérique de flux de photons transmis par le système défini et la densité hémisphérique de flux de photons incidente sur le système qui dépend de la source de rayonnement utilisé. Elle permet de quantifier la part des photons sortant du milieu par rapport à celle entrante. Cette grandeur se calcule au moyen de mesures expérimentales sur un système défini. Elle est définie comme suit :

$$T_\lambda = \frac{q}{q_0} \quad \text{Équation 2-19}$$

Où T_λ est la transmittance et q_0^- est la densité de flux incidente en W.m^{-2} .

I.2 L'équation des transferts radiatifs (ETR)

Le champ de rayonnement dans tous types de milieux se modélise au moyen des équations de Maxwell, c'est le domaine de l'électromagnétisme. Ces équations permettent de décrire la propagation spatiale et temporelle du champ électromagnétique. En revanche, la résolution des équations de Maxwell dans les milieux étudiés (grand rapport de taille entre la géométrie du domaine et la longueur d'onde) n'est pas adaptée pour des questions de temps de calcul et de ressources mémoires. Une grandeur photométrique a alors été définie, l'intensité d'énergie radiante ou radiance définie en **Équation 2-16**, donnant naissance à l'approche du formalisme des transferts radiatifs et à l'équation des transferts radiatifs (ETR) (Chandrasekhar 1960). L'ETR permet ainsi de décrire le transport du rayonnement dans un milieu participant, émissif, diffusant et absorbant suivant l'approximation de l'optique géométrique (AOG, *ie* la dimension du problème est grande devant la longueur d'onde). Les milieux étudiés en photocatalyse sont considérés non-émisifs. L'équation des transferts radiatifs peut alors s'écrire (Brandi et al., 2003; Galtier et al., 2013) :

$$\vec{\omega} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} I_\lambda(\vec{\omega}, \vec{x}) = -k_{em,\lambda}(\vec{x}) I_\lambda(\vec{\omega}, \vec{x}) + k_{dm,\lambda}(\vec{x}) \int_0^{4\pi} p_{\Omega,\lambda}(\vec{\omega}|\vec{\omega}', \vec{x}) I_\lambda(\vec{\omega}', \vec{x}) d\Omega(\vec{\omega}')$$

Équation 2-20

Où I_λ est la luminance en $\text{W.m}^{-2}.\text{nm}^{-1}.\text{sr}^{-1}$; $k_{am,\lambda}$, $k_{dm,\lambda}$ et $k_{em,\lambda} = k_{am,\lambda} + k_{dm,\lambda}$ sont respectivement les coefficients d'absorption, de diffusion et d'extinction volumiques du milieu homogénéisé en m^{-1} et $p_{\Omega,\lambda}$ est la fonction de phase associée. Ces derniers définissent les propriétés radiatives (PR) du milieu homogénéisé. \vec{x} est le vecteur position dans l'espace et $\vec{\omega}$ et $\vec{\omega}'$ indiquent les directions de propagation du rayonnement données par les angles solides Ω et Ω' .

Le **premier terme de gauche** de l'ETR représente la variation spatiale de la luminance dans la direction $\vec{\omega}$. Le **premier terme de droite** représente les phénomènes d'extinction du rayonnement par d'absorption et diffusion (pertes) et le **second terme de droite** est la contribution liée à la diffusion entrante (gain).

Les propriétés radiatives de diffusion et d'absorption pour une suspension de particules sont obtenues grâce à la théorie de Mie. La théorie de Mie permet de résoudre les équations de Maxwell pour une seule particule sphérique soumise à une onde plane incidente en régime de diffusion élastique (le rayonnement est diffusé à la même longueur d'onde). Pour calculer les propriétés radiatives d'une suspension hétérogène en taille (possédant une granulométrie de particules composée du même matériau) l'hypothèse de diffusion indépendante est réalisée. Elle est valable si la fraction volumique en diffuseur est inférieure à 6.10^{-3} (Craig F. Bohren, Donald R. Huffman, 1998) ce qui est le cas de notre étude. Cette hypothèse implique que les propriétés d'un ensemble de particules sont la somme des propriétés des particules individuelles. Les propriétés de chaque particule sont donc supposées ne pas être affectées par la présence des autres particules. On obtient alors un coefficient d'absorption, un coefficient de diffusion et une fonction de phase homogénéisés qui représentent les propriétés radiatives du milieu équivalent au milieu hétérogène de départ (homogénéisation entre un milieu transparent qu'est le solvant et un milieu semi-transparent que sont les particules). Même si les tailles des particules sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, ce qui est contraire à l'AOG, les PR définies sont celles du milieu homogénéisé. Ainsi, l'ETR s'appliquant sur ce milieu homogénéisé, cela rentre dans le cadre de l'AOG.

I.3 La vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante

La vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante (VVLAER) se déduit de l'irradiance, définie en **Équation 2-17**. L'irradiance découle de la radiance, définie en **Équation 2-16**, à laquelle la résolution de l'ETR donne accès. L'irradiance représente le rayonnement incident en un point de l'espace et provenant de toutes les directions (4π stéradians). En la multipliant par le coefficient d'absorption volumique du milieu, c'est la part absorbée de ce flux qui est calculée, ce qui définit la VVLAER (Alfano et al., 2000, 1994):

$$e^a = \int_{\lambda} e^a_{\lambda} d\lambda = \int_{\lambda} k_{am,\lambda} G_{\lambda} d\lambda \quad \text{Équation 2-21}$$

Où e^a est la VVLAER en W.m^{-3} et e^a_{λ} est La VVLAER monochromatique.

Remarque : Pour exprimer la VVLAER en $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$, autrement dit pour passer des joules en moles de photons, il faut diviser le résultat en watts par le facteur de conversion monochromatique ci-dessous :

$$w_{\lambda} = \frac{hc}{\lambda} N_A$$

Où h est la constante de Planck, $h = 6,62607015 \times 10^{-34} \text{ J.s}$; N_A est le nombre d'Avogadro $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et c est la vitesse de la lumière dans le vide en m.s^{-1} .

II Matériel et méthode

Dans cette partie, sont renseignées dans un premier temps quelques caractéristiques au sujet des médias photo-catalytiques employés, l'un sous forme de suspension, l'autre sous forme supportée. Le média composite (mousse macroporeuse d'alumine revêtue de particules composites de charbon actif-dioxyde de titane) sera spécifiquement présenté dans le chapitre 4. Dans un second temps, le banc expérimental de mesure des transmittances est décrit ainsi que la mise au point du protocole de mesure. La mise au point des mesures optiques s'est faite en collaboration avec Enrique Ribeiro doctorant à PROMES et Elie Nadal, maître de conférences à PROMES. L'objectif est d'acquérir des données expérimentales de

transmittances des deux médias sur le domaine spectral d'étude, à savoir l'UV et le proche visible. Ces données serviront à la validation du modèle radiatif (section III).

II.1 Les médias photo-catalytiques

Le photo-catalyseur employé durant la thèse est le dioxyde de titane qui est très répandu et très étudié dans la littérature en raison de ses propriétés semi-conductrices intéressantes (Pelaez et al., 2012). Il a été majoritairement employé et étudié au laboratoire PROMES (Correia, 2011; Plantard et al., 2011; Plantard and Goetz, 2014).

Deux mises en forme ont été utilisées pour ces travaux : le dioxyde de titane en suspension et une mise en forme supportée de celui-ci sur une structure céramique macroporeuse 3D appelée aussi mousse. Parmi les médias supportés, les mousses sont celles qui développent la surface la plus élevée par m^3 de volume réactionnel. Ces surfaces développées importantes leur confèrent des efficacités photo-catalytiques supérieures aux autres mises en formes supportées, telles que par exemple les supports en film (Chang et al., 2016; Plantard and Goetz, 2014).

II.1.1 Le dioxyde de titane en suspension

Les expérimentations de photocatalyse hétérogène ont été conduites avec un dioxyde de titane commercial, l'aeroperl[®] P20-25 de chez Evonik Industries. Il présente les mêmes propriétés photo-catalytiques que son homologue le degussa[®] P25 qui est la poudre de référence (Malato et al., 2009). Majoritairement citée dans la littérature, cette poudre principalement nanométrique présente l'avantage d'avoir une surface développée très importante (de 30 à 50 $m^2 \cdot g^{-1}$ (Plantard and Goetz, 2014)). La faible granulométrie lui confère une très faible capacité de décantation. C'est un avantage pour assurer une suspension homogène mais pose un véritable problème technique dans un objectif de séparation. Dans le cas de ces travaux, les expériences en photo-réacteur ont été menées en réacteur ouvert ce qui implique la séparation de ces deux phases également en continu. C'est la raison pour laquelle l'aeroperl avec des tailles de particules beaucoup plus importantes a été sélectionné. Il présente en effet des particules micrométriques comme le montre sa distribution de taille en **Figure**

2-14. Sa distribution est monomodale centrée autour de 20 μm (soit 3 décades supérieures au P25). Elle a été obtenue par la méthode DLS (Dynamic Light Scattering) reposant sur la théorie de Mie au moyen d'un appareil Mastersizer 3000 (Ribeiro et al., 2020).

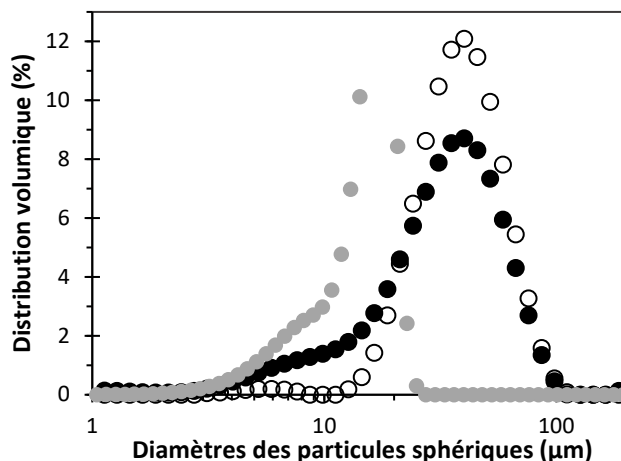


Figure 2-14 Distributions de taille en % volumique de l'aeroperl avant (●) et après séparation des fines (○) et comparaison avec du degussa (●).

La théorie de Mie s'applique à des particules de forme sphérique ce qui est le cas de l'aeroperl comme on peut le voir sur les photos fournies en **Figure 2-15**. Elles ont été obtenues à partir d'un microscope électronique de balayage pour divers grossissements. Ces images ont révélé une forme sphérique des particules et des tailles variables en cohérence avec la distribution de taille fournie par la méthode DLS. Sur les photos fournies, des particules sphériques de tailles importantes allant jusqu'à 40 microns sont observables, ainsi que des particules beaucoup plus fines qui forment des agglomérats entre elles de 2 microns.

Afin de favoriser le processus de séparation physique de l'aeroperl de l'effluent traité par décantation (système de séparation présenté en section I.3.1 du chapitre 3), un protocole de filtration a été conçu qui vise à retirer les particules fines de l'aeroperl. Il consiste à filtrer une quantité de 20 g d'aeroperl par décantation suivant dix décantations successives réalisées dans 2 L d'eau placée dans un erlenmeyer. Entre chaque décantation, d'une durée de 5 min, le surnageant (à savoir plus des $\frac{3}{4}$ de la solution) est retiré et le niveau d'eau est complété pour atteindre 2 L environ. Le TiO_2 restant est remis en suspension au moins 1 min pour bien homogénéiser la solution. Une nouvelle décantation est ensuite opérée durant 5 min une fois la solution devenue homogène. La dernière solution est mise à sécher au four à 100°C pendant 12 heures. Ce protocole a été défini de façon visuelle et non quantifiable mais les mesures de

l'aeroperl filtré ont montré une diminution notable de la quantité de particules fines en-dessous de 10 μm (**Figure 2-14**). La distribution de taille de l'aeroperl filtré est plus étroite et plus centrée que celle de l'aeroperl. Par la suite, lorsqu'il est fait mention du dioxyde de titane, il s'agit de l'aeroperl filtré.

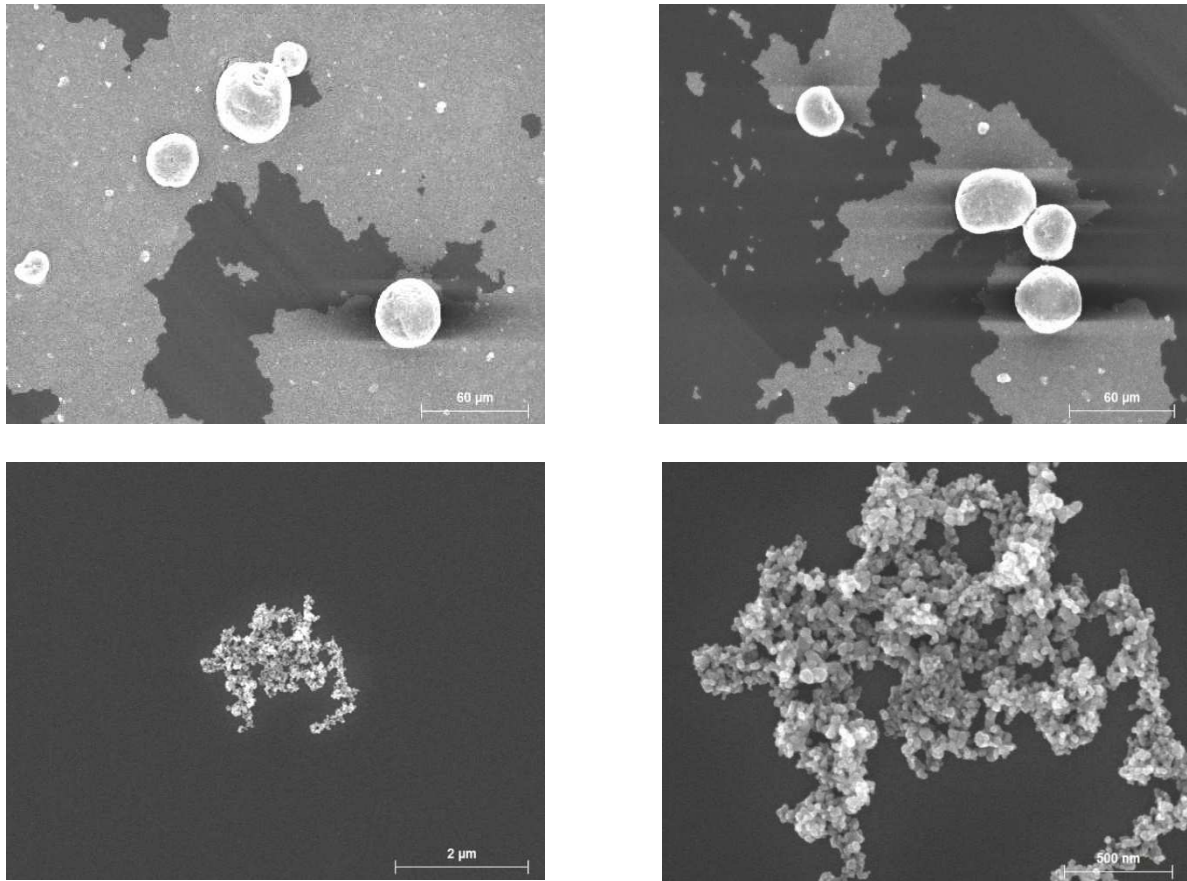


Figure 2-15 Photos de l'aeroperl prises au MEB pour différents grossissements : 60 μm , 2 μm et 500 nm.

Enfin il est primordial pour la suite de connaître les propriétés optiques (PO) du milieu, constitué d'une phase fluide transparente, l'eau et d'une phase solide semi-transparente, le dioxyde de titane. Les particules de dioxyde de titane sont considérées semi-transparentes car de taille inférieure au millimètre, autrement elles seraient considérées comme opaques d'un point de vue des conventions de l'optique.

Les propriétés optiques du milieu sont les indices complexes de réfraction de l'eau et de l'aeroperl. Ils ont été extraits de la littérature. Pour l'eau, ils sont tracés en **Figure 2-16** et proviennent d'une base de données (Segelstein, 1981). Comme cela a été établi par de nombreux auteurs (Carbajo et al., 2018; Tolosana-Moranchel et al., 2017), l'aeroperl est un

semi-conducteur composé d'anatase à 85% massique, les 15% massiques restants étant du rutile. Les propriétés optiques des phases anatase et rutile ont été extraites d'une publication (Tanemura et al., 2003) à partir des tailles des cristallites de 20 nm et 30 nm respectivement, obtenues par DRX (cristallographie aux rayons X) et par méthode Rietveld (Rietveld, 1969). Pour calculer les propriétés de l'aeroperl, une loi de mélange a été employée inspirée de la littérature (Reis et al., 2009) : les propriétés optiques de l'aeroperl sont celles de ses phases cristallines pondérées par leurs pourcentages massiques comme explicité en **Équations 2-22**.

$$n_{TiO_2} = 0,85 n_{anatase} + 0,15 n_{rutile}$$

$$k_{TiO_2} = 0,85 k_{anatase} + 0,15 k_{rutile}$$

Équations 2-22

Elles sont tracées ci-dessous en **Figure 2-17** et ont été interpolées pour combler le faible nombre de données extraites de la publication. De plus, cette dernière fournit les PO de l'anatase et du rutile seulement jusqu'à 500 nm.

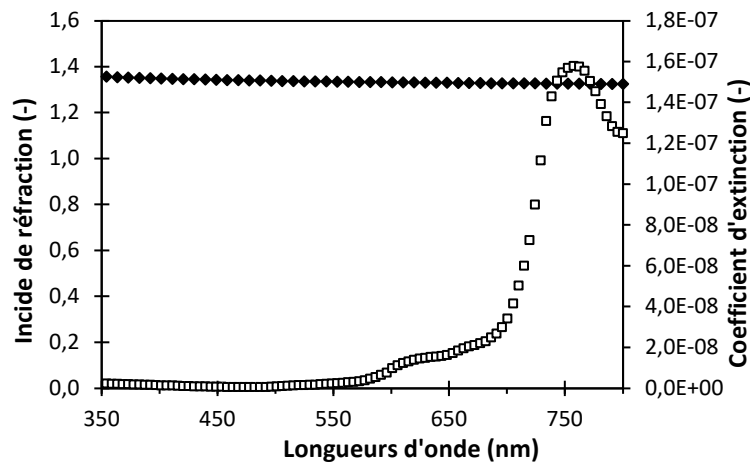


Figure 2-16 Constantes optiques de l'eau : indice de réfraction n_{H_2O} (\blacklozenge) et coefficient d'extinction k_{H_2O} (\square).

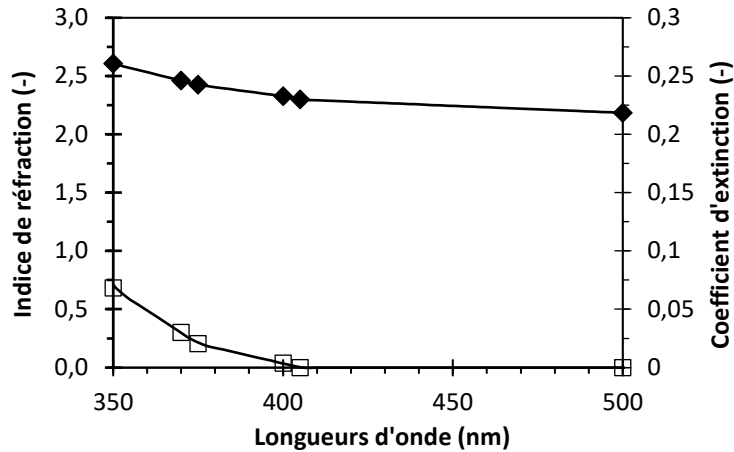


Figure 2-17 Constantes optiques calculées de l'aeroperl par les **Équations 2-22** : indice de réfraction n_{TiO_2} de l'aeroperl (◆) ; coefficient d'extinction k_{TiO_2} de l'aeroperl (□). Traits continus : données interpolées.

La masse volumique de l'aeroperl est calculée à partir des masses volumiques des deux phases, pondérées par les pourcentages massiques de chacune :

$$\rho_{aeroperl} = 0,85 \rho_{anatase} + 0,15 \rho_{rutile} \quad \text{Équation 2-23}$$

Les valeurs des masses volumiques sont regroupées dans le **Tableau 2-4**.

ρ_{TiO_2} (kg.m ⁻³)	$\rho_{anatase}$ (kg.m ⁻³)	ρ_{rutile} (kg.m ⁻³)
3,95.10 ³	3,9.10 ³	4,23.10 ³

Tableau 2-4 Masses volumiques de l'aeroperl et de ses phases cristallines.

II.1.2 Mousse alvéolaire d'alumine revêtue de dioxyde de titane

Les particules de dioxyde de titane (l'aeroperl filtré) ont été déposées sur des structures en alumine poreuses à cellules ouvertes, dite mousses alvéolaires. Ces structures sont conçues par le groupe CTI-ALSYS qui met à disposition des mousses de nombres de pores par pouce (PPI) de 10, 20 ou 30 PPI (données du fournisseur) et d'épaisseurs de 6, 11 ou 16 mm.

Les mousses forment un réseau alvéolaire caractérisé par les tailles de ses brins, de ses nœuds (jonction des brins) et de ses ouvertures (les cellules ouvertes). Le *PPI* permet de

fournir un ordre de grandeur de la taille des cellules. Plus celui-ci est grand, plus la maille est resserrée comme on peut l'observer en **Figure 2-18**.

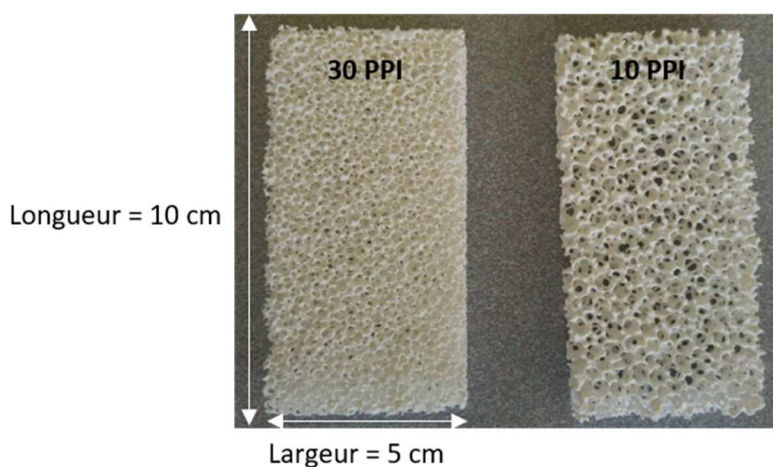


Figure 2-18 Photos de face des mousses pour différentes mailles, de 30 et 10 PPI.

La porosité des mousses est de 88 %. C'est le rapport entre le volume réel de la mousse et le volume apparent de cette dernière qui est celui du parallélépipède rectangle délimitant la mousse.

Le groupe CTI a mis au point un protocole spécifique pour le dépôt du dioxyde de titane sur les mousses. Des dépôts ont été réalisés sur toutes les combinaisons PPI - épaisseurs possibles exceptées les combinaisons 10 PPI - 6mm ; 20 PPI - 11mm et 30 PPI - 11mm. Le détail des conditions de dépôt sont considérées comme confidentiel par le groupe CTI. Quelques informations relatives aux méthodes d'élaboration et de dépôt nous ont néanmoins été transmises. Le support alumine est fabriqué par imprégnation d'une mousse plastique dans une barbotine d'alumine qui est ensuite séchée et calcinée à 1500°C sous air. Le dépôt de titane se fait en plusieurs étapes ; une solution contenant du « dispersant » et le dioxyde de titane fourni est préparée, à laquelle est ajoutée un « agent filmogène ». Le support d'alumine est ensuite imprégné dans cette solution puis séché et calciné à 600°C sous air. Le groupe CTI a également fourni un tableau récapitulatif des masses de chaque support avant et après dépôt, ce qui a permis de calculer les fractions volumiques et massiques en TiO₂ sur le support de l'ordre de 3-4% chacune ainsi que la porosité préalablement renseignée.

Afin d'observer la répartition du revêtement et la composition de la surface des mousses, des analyses EDS ont été réalisées. Les images EDS, dont un exemplaire est fourni

en **Figure 2-19**, ont permis de constater la présence de titane (Ti) et d'aluminium (Al). Le premier élément provient du TiO₂ et le deuxième du support. Ces images montrent également que le taux de recouvrement en TiO₂ n'est pas homogène laissant entrevoir la surface du support. Néanmoins par la suite, le modèle optique repose sur l'hypothèse d'homogénéité de la répartition du TiO₂ sur la surface ; et également sur celle de l'homogénéité de l'épaisseur de la couche déposée.

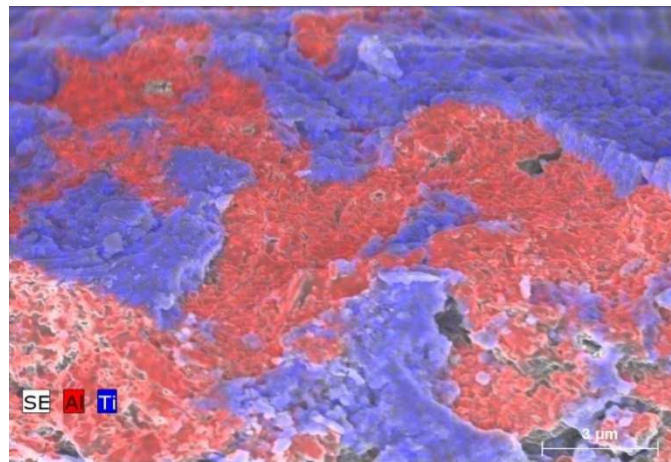


Figure 2-19 Image EDS de la surface de la mousse avec une échelle de 3 μm . SE signifie « secondary electron » et représente l'image de fond de l'échantillon.

Des analyses RX ont également été conduites afin de déterminer si suite au protocole de dépôt du TiO₂ sur l'alumine, les propriétés structurales de l'aeroperl ont été préservées. Les données RX de l'aeroperl et d'un échantillon de mousse broyé au mortier, sont reportées en **Figure 2-20**.

Pour l'aeroperl, l'analyse a révélé que l'ensemble des pics obtenus pour l'anatase et pour le rutile correspondent clairement aux pics de référence indiqués sur fiches de référence JCPDS n° 84-1286 et 88-1175. Des pourcentages massiques respectifs de 85% et 15% ont été obtenus pour respectivement les phases anatase et rutile.

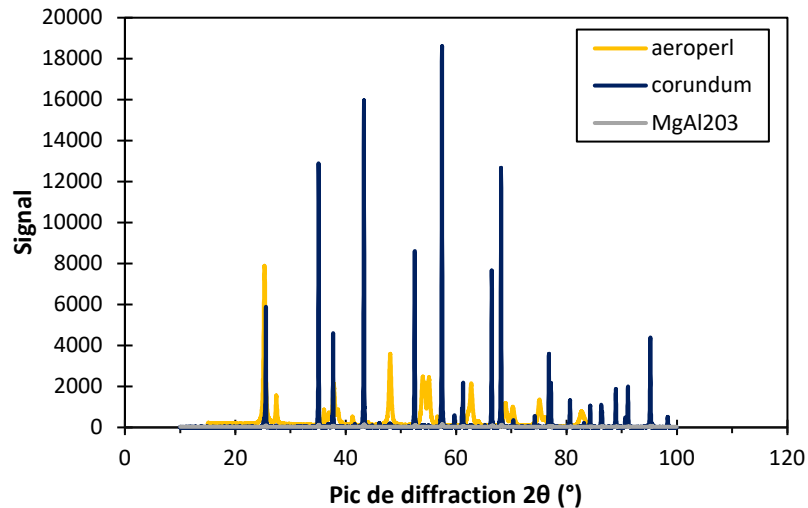


Figure 2-20 Analyses RX de l'aeroperl et de la mousse (corundum et anatase).

Pour la mousse, la phase principale identifiée est celle de l'oxyde d'aluminium (corundum) qui correspond au matériau du support poreux. Deux phases cristallines mineures ont été identifiées, la phase anatase du TiO_2 et une phase d'oxyde d'aluminium-magnésium MgAl_2O_4 . La phase de rutile est moins présente dans le matériau de départ (15 % massique). Bien que réalisée à une température proche de la transformation de l'anatase en rutile, la méthode de dépôt ne semble pas avoir produit une modification majeure car le rutile n'a pas été quantifié au contraire de l'anatase. Il est donc présent en des quantités en deçà de la limite de détection. En termes de répartition entre les deux phases, l'anatase reste de fait très majoritaire. Une phase de SiO_2 a également été identifiée en limite de détection. Le **Tableau 2-5** résume les pourcentages massiques associés à chaque phase.

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	TiO_2	MgAl_2O_4	SiO_2
% des phases cristallines	94,1	4,5	1	<0,4

Tableau 2-5 Phases cristallines identifiées dans la mousse.

II.2 Présentation du banc optique

II.2.1 Le banc expérimental

Le banc optique utilisé pour les mesures de transmittance, illustré en **Figure 2-21**, est constitué de plusieurs éléments : un simulateur solaire, un miroir, une cellule de mesure, et d'une sphère intégrante reliée à un spectrophotomètre.

Le simulateur solaire est une source de lumière blanche dont le spectre d'émission est similaire au spectre solaire. Sa puissance est réglable par pas de 10 W de 400 à 1200 W. Il délivre un faisceau de lumière collimaté de 0,2 m de diamètre. Ce faisceau est guidé vers le porte-échantillon au moyen d'un miroir positionné à 45°.

La cellule de mesure est une cuve en poly-méthacrylate de méthyle (PMMA) de géométrie similaire au photo-réacteur (15 cm de hauteur, 10 cm de largeur et 2 cm d'épaisseur). Cette dernière se place sur le porte échantillon contre l'entrée de la sphère d'intégration. Un diaphragme peut être positionné entre l'échantillon et le miroir afin de réduire et de maîtriser la surface éclairée.

La sphère intégrante (UPB-150-ART de chez Ardop industries) permet de collecter le flux par son ouverture de 0,03 m de diamètre. Placée en face arrière de l'échantillon, elle permet de collecter le flux transmis. C'est un dispositif permettant la mesure de grandeurs photométriques, telles que l'irradiance ou encore la transmittivité et la réflectivité d'échantillons. Son principe est de collecter un rayonnement quelle que soit sa nature, diffuse ou collimatée. La surface intérieure est recouverte de sulfate de baryum (BaSO_4) qui est un matériau qui pour des longueurs d'onde supérieures à 250 nm, développe une propriété de réflexion diffuse proche de 1. Cette propriété assure une répartition homogène du flux entrant sur la surface de la sphère sans altération du spectre de rayonnement.

Le rayonnement est collecté à l'entrée d'une fibre optique de 600 μm de diamètre, positionnée sur la surface intérieure de la sphère. Celle-ci est reliée à un spectrophotomètre Ocean Optics HR4000 qui permet de convertir le signal lumineux en densité de flux de photons via l'utilisation du logiciel d'acquisition et de traitements de données Ocean Optics spectraSuite.

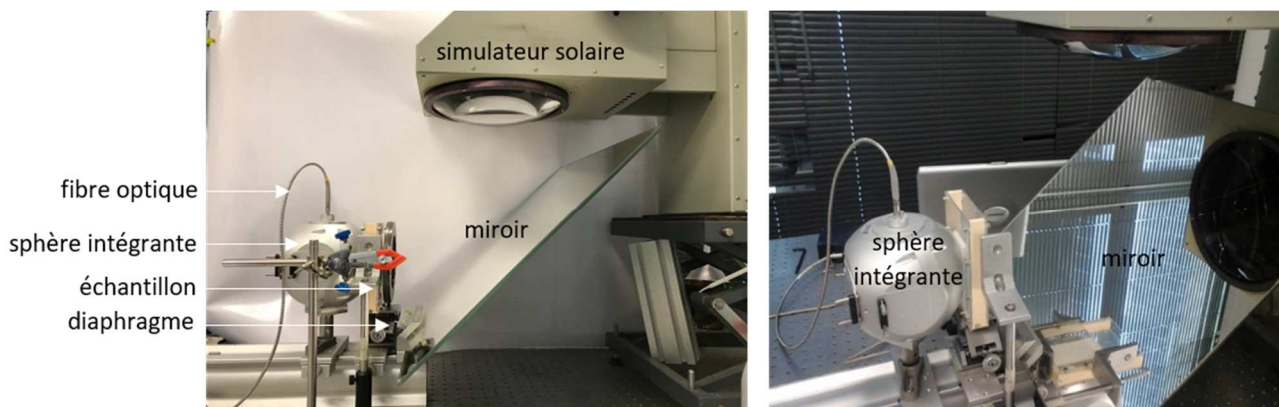


Figure 2-21 Photos du banc optique en vue de profil et en vue rapprochée.

II.2.2 Le logiciel d'acquisition

Le logiciel d'acquisition est réglé de telle manière qu'une mesure est la moyenne de 30 acquisitions successives du flux de photons entrant dans la sphère et ce sur un intervalle de temps suffisamment grand (de l'ordre de quelques secondes) pour que le spectrophotomètre puisse collecter ces photons. Une option sur le logiciel permet de régler par défaut cet intervalle de temps pour avoir un signal suffisant. Le résultat renvoyé par le logiciel d'acquisition de données est une courbe de transmission en fonction de la longueur d'onde. C'est un résultat relatif qui est fourni à la suite d'une procédure d'acquisition de données en trois étapes. Dans un premier temps, une mesure dite « du noir » (N) est réalisée. C'est la mesure du signal lorsque la lampe est éteinte avec l'échantillon de référence. Cette mesure sert à éliminer le bruit lors du calcul de la transmittance. Ensuite, une mesure dite de « référence » (R) est effectuée. Suites à ces deux acquisitions, la mesure du signal transmis (S) par l'échantillon (suspension du media dans du solvant) est effectuée en veillant à une homogénéisation préalable de la suspension. La transmittance (T) est déterminée en tenant compte de ces trois mesures :

$$T = \frac{S-N}{R-N} \quad \text{Équation 2-24}$$

Le choix de la référence dépend de la mesure de transmission qui est souhaitée. Dans notre cas, c'est la transmission du signal en sortie de l'échantillon par rapport au signal entrant dans ce dernier qui est mesurée. L'échantillon étant l'ensemble du système cuve en PMMA, dioxyde de titane filtré en suspension ou supporté et eau pure. La référence est donc

fournie par une mesure du flux de photons de la source directement (sans la présence de l'échantillon).

II.3 Comment conduire des mesures expérimentales de transmittances

Dans cette partie, la démarche pour choisir un protocole de mesure de la transmittance à partir du banc expérimental précédemment décrit est présentée. Dans la littérature, il a été relevé que les protocoles de mesures de la transmittance à partir d'une sphère intégrante ne sont pas systématiquement décrits précisément ni justifiés (Berberoglu and Pilon, 2007; Shahin et al., 2019). Deux approches semblent se distinguer : certains auteurs éclairent toute la surface de l'échantillon (Shahin et al., 2019) quand d'autres éclairent l'échantillon avec une source laser de dimension faible devant l'ouverture de la sphère (Berberoglu and Pilon, 2007; Jing and Song, 2017; Merzlyak and Razi Naqvi, 2000). Les milieux étudiés étant diffusants dans le visible, des interrogations émergent quant au choix à retenir parmi ces protocoles de mesure afin de mesurer une transmittance cohérente sans perte du signal transmis. Les auteurs Merzlyak et al. (Merzlyak and Razi Naqvi, 2000) ont soulevé la question dans le cas où l'échantillon est fortement diffusant. En revanche, leur cas est difficilement comparable au notre, car la cellule de mesure qu'ils ont utilisée est de taille similaire à l'ouverture de la surface de la sphère.

II.3.1 Protocoles

En raison de l'ouverture très faible de la sphère (ouverture sphérique de 7 cm² environ) par rapport à la surface de l'échantillon (rectangle de 150 cm²), une interrogation a émergé au sujet de la définition des frontières de l'échantillon et des conséquences sur le protocole de mesure de la transmittance : quelle surface de l'échantillon éclairer par rapport à la surface de collecte afin de respecter le bilan photonique défini en **Équation 2-25** et ayant pour frontière les contours de l'échantillon ?

$$\Phi_R + \Phi_T + \Phi_A + \Phi_{T'} = \Phi_0 \quad \text{Équation 2-25}$$

Où Φ_R représente les rayons incidents rétro réfléchis par la face incidente de l'échantillon, Φ_A ceux absorbés par le milieu, Φ_T ceux transmis par la surface sortante, $\Phi_{T'}$ les photons diffusés en sortie des surfaces haute et basse de l'échantillon et Φ_0 ceux incidents.

Pour illustrer ce qui vient d'être dit, énumérons ce qui peut se passer. En éclairant toute la surface incidente de l'échantillon, en premier lieu l'on remarque que la surface éclairée de l'échantillon est bien supérieure à la surface d'ouverture de la sphère. Ainsi une partie des photons transmis n'est pas collecté comme cela est illustré par le schéma (a) en **Figure 2-22**. Le bilan photonique (**Équation 2-25**) n'est donc pas vérifié. Une autre façon de procéder est d'éclairer seulement une petite surface de la face avant de l'échantillon en positionnant un diaphragme dont l'ouverture est modulable, de manière que le flux transmis soit collecté, comme cela est illustré sur le schéma (b). Dans ce cas, le cône de transmission est inclus dans l'ouverture de la sphère d'intégration et l'ensemble des photons transmis sont collectés. Le bilan photonique défini par l'**Équation 2-25** peut être fait. Les mesures de transmittances effectuées sont alors représentatives de la capacité de transmission de l'échantillon. Un autre cas, dit intermédiaire, peut se produire si l'ouverture du diaphragme est trop importante ou le milieu très diffusant comme illustré sur le schéma (c). Le cône de transmission est alors légèrement supérieur à l'ouverture de la sphère et le bilan photonique n'est pas respecté.

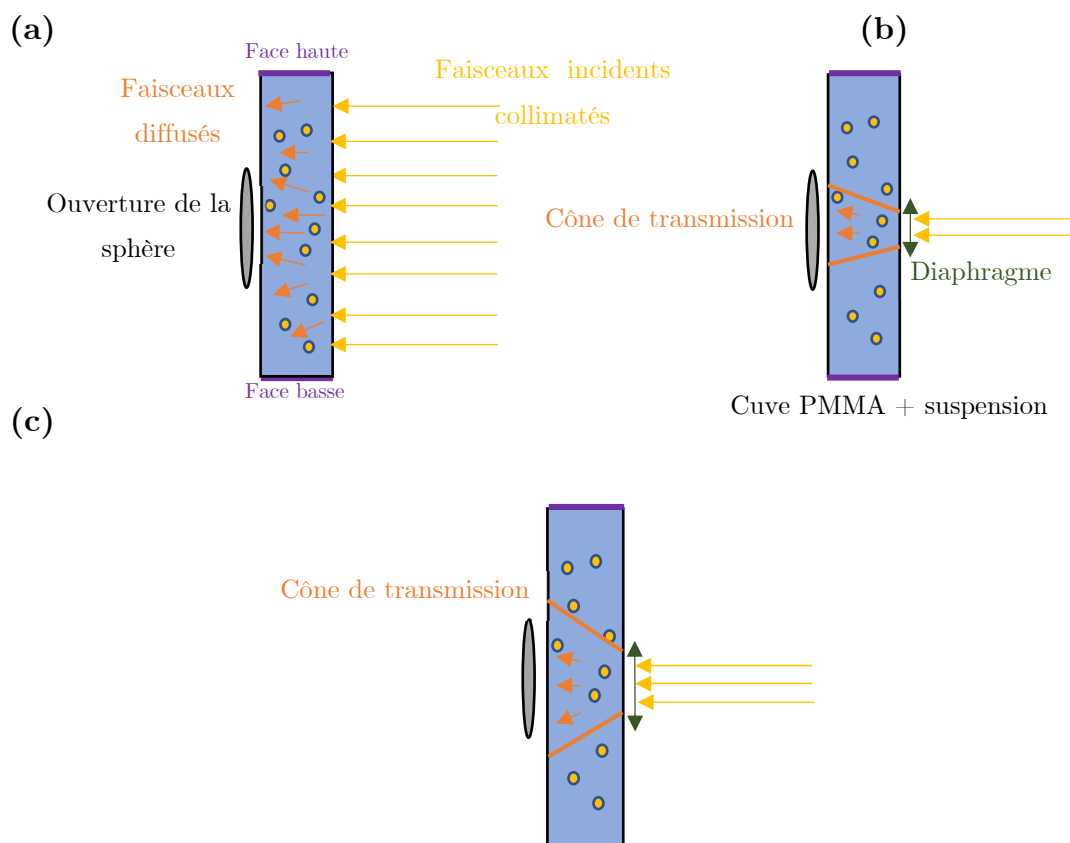
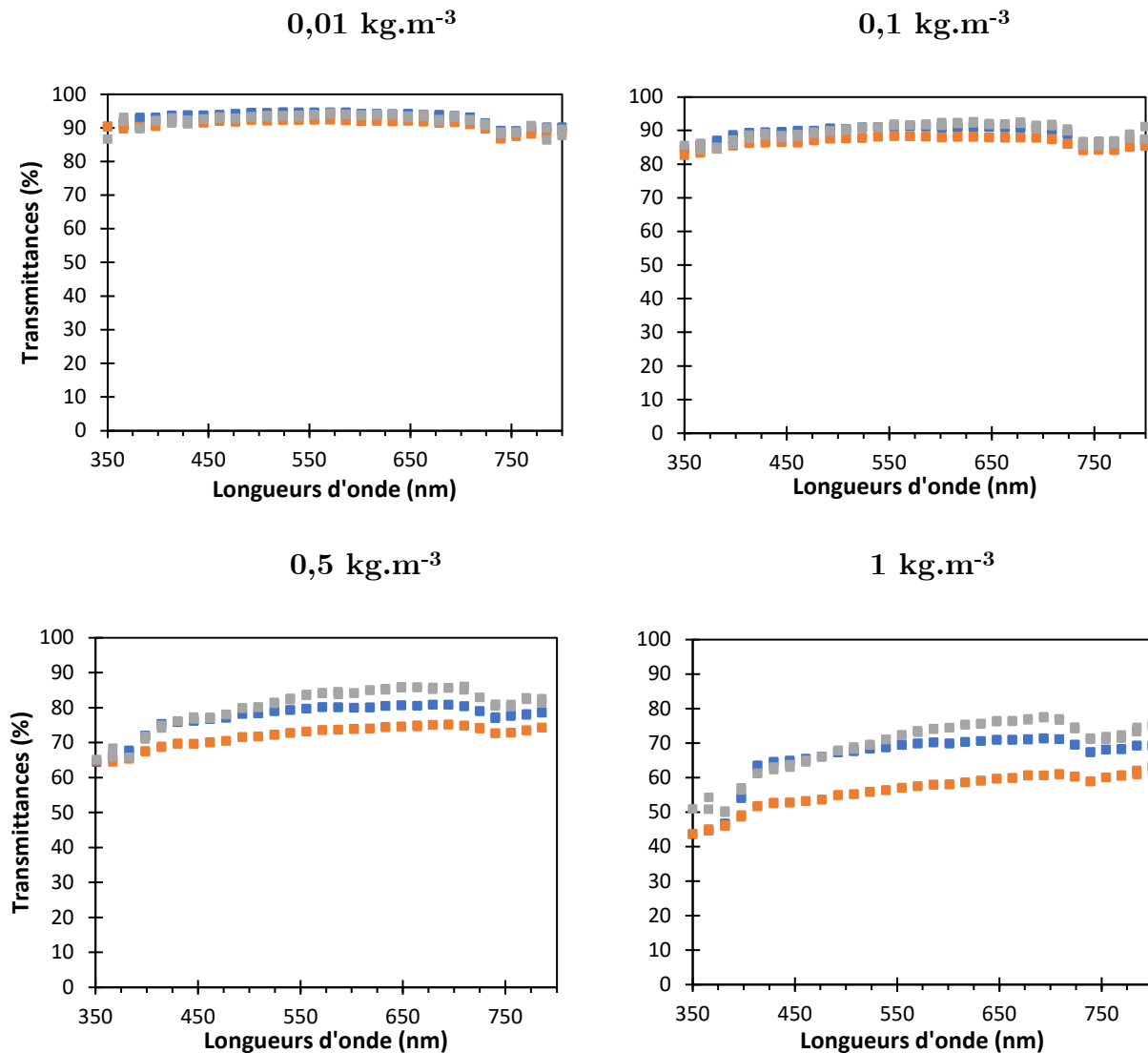


Figure 2-22 Schémas illustratifs de l'influence de la surface éclairée incidente de l'échantillon (cuve remplie en suspension) sur la collecte du signal transmis. (a) surface éclairée incidente >> surface de collecte (b) surface éclairée incidente << surface de collecte (c) surface éclairée incidente \cong surface de collecte.

II.3.2 Mesures expérimentales

Afin de vérifier ce qui vient d'être énoncé, des mesures de transmission, dans le domaine UVA et dans le visible, ont été conduites en faisant varier la surface éclairée au moyen du diaphragme. Des ouvertures de diamètres de 5 ou 15 mm (correspondant à des surfaces de 0,2 et 1,8 cm² respectivement) ont été testées ainsi que le cas sans diaphragme (*ie* toute la surface de l'échantillon est éclairée), et ce pour différentes concentrations en dioxyde de titane afin d'obtenir un phénomène de diffusion plus ou moins marqué. Les résultats obtenus sont tracés en **Figure 2-23**.



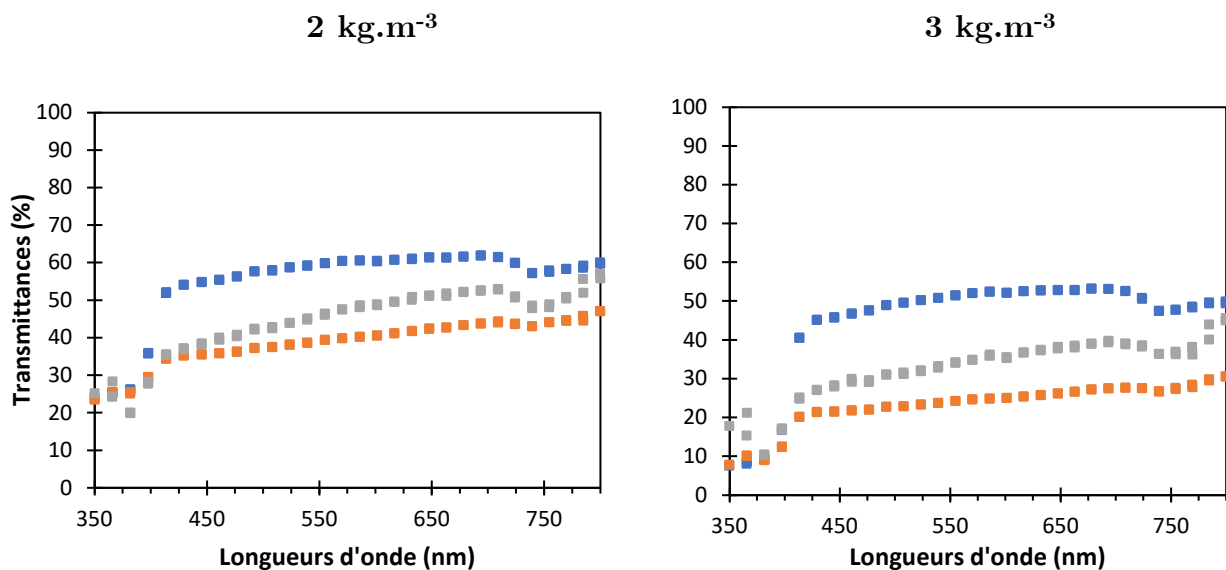


Figure 2-23 Transmittances mesurées pour différentes concentrations en suspension (0,01 - 0,1 - 0,5 - 1 - 2 - 3 kg.m⁻³) selon l'ouverture du diaphragme. Sans diaphragme (*bleu*) ; avec diaphragme pour des ouvertures de 15 mm de diamètre (*orange*) et de 5 mm (*grise*). Erreurs de reproductibilité <3%.

Pour chaque ouverture testée, le diaphragme est simplement utilisé dans un premier temps, à l'ouverture correspondante, afin de régler le temps d'acquisition du logiciel et obtenir un signal suffisant. Ce temps réglé, le diaphragme est retiré pour la mesure de référence (nommée R dans la section II.2.2) et replacé, à l'ouverture correspondante, devant l'échantillon pour la mesure du flux transmis (nommée S dans la section II.2.2). Les temps d'acquisition doivent être en effet identique entre R et S . L'ajout d'un diaphragme devant l'échantillon a nécessité des temps d'intégration plus importants en raison d'une forte diminution du signal reçu par la sphère. Pour une faible ouverture (de 5 mm), le nombre de photons reçus par le spectrophotomètre est à la limite de détection par le logiciel d'acquisition. Ceci explique que les résultats de transmittances soient plus bruités (**Figure 2-23**).

Aux plus faibles concentrations (0,01 et 0,1 kg.m⁻³), qui correspondent au cas d'un milieu fortement dilué et donc assez transparent, les trois options d'éclairage donnent des résultats très proches. Avec l'augmentation de la concentration, à 0,5 kg.m⁻³ (milieu qui s'opacifie) une distinction s'opère dans le domaine du visible d'autant plus marquée que la concentration en dioxyde de titane augmente. Dans le domaine des UVA néanmoins, les résultats restent similaires. Dans le visible, les transmittances mesurées pour une ouverture de diaphragme de 15 mm se placent systématiquement en-dessous de celles mesurées pour une surface incidente éclairée dans sa totalité. Pour une surface de collecte (ouverture de la sphère) similaire entre les deux cas, la quantité de photons transmis diffère de façon importante selon

la surface éclairée : elle se trouve réduite lorsque la surface incidente est réduite. Un éclairage total de la face incidente surestime ainsi le nombre de photons collectés par la sphère en sortie d'échantillon dans le cas où la référence est une surface de la taille de la zone de collecte. Ceci correspond au cas (a) de la **Figure 2-22** : des photons hors de la zone de collecte viennent s'ajouter contrairement au cas d'un éclairage de la face incidente plus grand que celui de la surface de collecte. En réduisant encore l'ouverture de diaphragme à 5 mm, on constate qu'aux fortes concentrations de 2 et 3 kg.m⁻³ (milieux opaques), les transmittances mesurées pour cette ouverture de diaphragme de 5 mm se placent au-dessus de celles pour une ouverture de diaphragme de 15 mm. Ces résultats laissent à penser que le choix d'une ouverture de 15 mm est trop élevé entraînant une perte des photons transmis comme illustré par le cas (c) de la **Figure 2-22**. La taille du cône est en effet également fonction de la concentration en diffuseurs, plus cette dernière est élevée, plus des diffusions vont se produire et l'élargir. En revanche, pour les concentrations en photo-catalyseur de 0,5 et 1 kg.m⁻³, les transmittances mesurées pour une ouverture de diaphragme de 5 mm sont similaires en deçà de 500 nm à celles mesurées sans diaphragme puis, au-delà de 500 nm, se placent légèrement au-dessus. Ces résultats sont inexplicables par rapport aux conclusions précédentes. Plusieurs hypothèses peuvent être conduites. Pour ces concentrations-là, le milieu reste encore peu diffusant, donc le cas où la surface totale est éclairée surestime de façon moins importante la transmission. Il se rapproche du cas où l'ouverture de diaphragme est très faible mais n'explique pas que la mesure soit au-dessus. L'homogénéisation de la solution peut également être remise en cause, si celle-ci est mal conduite, elle conduit à une forte variabilité de la taille des agrégats donc du phénomène de diffusion. En effet, sur un même échantillon la répétition de la mesure conduit à des écarts inférieurs à 3% mais la préparation de duplicatas voire des triplicatas auraient pu conforter ces résultats.

II.3.3 Choix du protocole

En conclusion, le protocole consistant à éclairer totalement la face incidente de l'échantillon alors que l'ouverture de collecte est petite devant cette dernière, conduit à surestimer le nombre de photons collectés par la sphère et donc les valeurs des transmittances, dans le domaine du visible où la diffusion est majoritaire. Concernant l'éclairage avec un faible pinceau de 5 mm de diamètre, les conclusions se sont avérées variables selon le niveau de concentration en TiO₂ et requerraient davantage d'investigations pour obtenir des mesures

cohérentes dans le domaine du visible. Une ouverture de diaphragme intermédiaire entre 5 et 15 mm aurait été souhaitable ainsi que l'utilisation d'une lampe plus puissante pour éclairer ces conclusions. L'on peut néanmoins estimer que le cas **(b)** se situe en-deçà d'une ouverture de 15 mm. En revanche, une ouverture du diaphragme de 15 mm n'est pas adaptée.

Dans l'UV, où le phénomène d'absorption est prédominant, les mesures expérimentales montrent en revanche l'absence de l'impact du protocole d'éclairage sur la mesure de transmittance. Le protocole semble ne pas impacter la mesure, et le choix d'éclairer toute la surface de l'échantillon pour ce domaine, a été retenu afin d'améliorer le signal reçu par la sphère.

III Transfert radiatif dans la suspension

Dans cette partie, sont exposés l'ensemble des données, outils requis pour arriver au calcul de la vitesse volumique locale d'absorption de l'énergie radiante (VFLAER) dans une suspension de dioxyde de titane. En premier lieu, les propriétés radiatives (PR) qui sont les données requises pour la résolution de l'équation des transferts radiatifs (ETR), sont calculées par la théorie de Mie. Ensuite les outils numériques de résolution de l'ETR par la méthode de Monte-Carlo sont présentés. Ils permettent de calculer l'irradiance (**Équation 2-17**) et la transmittance (**Équation 2-19**). Le développement du modèle radiatif a fait l'objet d'une collaboration avec Cyril Caliot chercheur CNRS anciennement à PROMES (Odeillo) et actuellement au LMAP (UPPA, Anglet). Il a développé des modèles et algorithmes (forward et reverse) avec codage en langage Scilab et Fortran 90, pour le calcul de la transmittance et l'irradiance dans des géométries 1D possédant des interfaces (PMMA, paroi inox). En dernier lieu, la validation du modèle est présentée. Elle s'est faite par comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques des transmittances en sortie de la cellule de mesure. La concordance entre les données de transmittances calculées par le modèle et les données expérimentales permet par la suite d'utiliser le modèle pour calculer l'irradiance et remonter à la VFLAER pour différentes épaisseurs optiques de suspensions en dioxyde de titane, ce qui fait l'objet de la dernière partie du chapitre (section V).

III.1 Calcul des propriétés radiatives par la théorie de Mie

Les propriétés radiatives du milieu, que sont les coefficients d'absorption, de diffusion et d'extinction volumiques ainsi que la fonction de phase associée, se calculent en résolvant les équations de Maxwell dans le cas de particules sphériques ; c'est le problème de Lorenz-Mie (Cornet, 2007; Craig F. Bohren, Donald R. Huffman, 1998). Les auteurs Bohren et Huffmann ont mis en libre accès un code de Mie (Bohren and Huffman) permettant leurs calculs. Connaissant l'indice optique relatif de la particule entourée de son solvant (l'eau), le diamètre de celle-ci et en fournissant un nombre maximum de discrétisation de l'angle polaire dont dépend la fonction de phase, le code de Mie fournit les efficacités de diffusion et d'extinction d'une particule dans son milieu selon la longueur d'onde et deux fonctions de diffusion qui dépendent de la longueur d'onde et de l'angle solide. Ces informations permettent de calculer la fonction de phase de la particule.

L'indice optique relatif du dioxyde de titane dans l'eau, qui est une donnée d'entrée du code de Mie, est défini par l'**Équation 2-26**. Il permet de définir les propriétés homogénéisées du milieu (Craig F. Bohren, Donald R. Huffman, 1998).

$$m_r = \frac{m_{TiO_2}}{m_{H_2O}} \quad \text{Équation 2-26}$$

Où m_r est l'indice relatif du milieu ; $m_{TiO_2} = n_{TiO_2} + i k_{TiO_2}$ est l'indice de réfraction complexe de l'aeroperl et m_{H_2O} celui de l'eau pure.

Les efficacités de diffusion et d'extinction d'une particule, qui sont obtenues par le code de Mie, sont reliées aux coefficients massiques de diffusion et d'extinction pour la mono-dispersion de particules (d_p) suivant l'**Équation 2-27**.

$$E_{i,\lambda}(d_p) = \frac{3}{2} \frac{f_v Q_{i,\lambda}(d_p)}{d_p} \quad \text{Équation 2-27}$$

Où l'indice i vaut d pour diffusion et e pour l'extinction et a pour absorption ; $E_{i,\lambda}$ est le coefficient massique en $m^2.kg^{-1}$; $Q_{i,\lambda}$ est l'efficacité adimensionnelle ; d_p est le diamètre de la particule sphérique en m et f_v est la fraction volumique en TiO_2 dans l'eau.

Elle se calcule comme suit :

$$f_v = \frac{C_{cat}}{\rho_{TiO_2}} \quad \text{Équation 2-28}$$

Où ρ_{TiO_2} est la masse volumique en dioxyde de titane calculée dans la partie II.1.1 en kg.m^{-3} et C_{cat} est la concentration de la suspension en kg.m^{-3} .

Le coefficient d'absorption massique est défini par l'équation ci-dessous :

$$E_{a,\lambda} = E_{e,\lambda} - E_{d,\lambda} \quad \text{Équation 2-29}$$

Dans le cas d'une poly-dispersion, les coefficients massiques sont intégrés sur la distribution de taille des particules. L'indice m est ajouté pour faire la distinction. Ils permettent de remonter aux coefficients volumiques, qui sont les données d'entrée de l'ETR, à partir de la concentration en catalyseur :

$$k_{im,\lambda} = C_{cat} E_{im,\lambda} \quad \text{Équation 2-30}$$

Où $k_{m,\lambda}$ est le coefficient volumique qui s'exprime en m^{-1} .

La fonction de phase d'une particule sphérique est indépendante de l'angle azimutal. Elle s'écrit à partir des fonctions de Mie S_1 et S_2 renvoyées par le code de Mie.

$$p_\lambda(\theta, d_p) = \frac{(S_1(\theta) + S_2(\theta))^2}{2 k^2 Q_{d,\lambda}(d_p) d_p^2} \quad \text{Équation 2-31}$$

Où $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ et $Q_{d,\lambda}$ est l'efficacité de diffusion. Pour une poly-dispersion, l'expression d'une particule est intégrée à partir de la distribution de taille.

Les coefficients d'absorption et de diffusion massiques du dioxyde de titane en suspension dans l'eau sont tracés en **Figure 2-24** dans le domaine des UVA et jusqu'à 500 nm. Ils sont quasiment constants entre 350 nm et 370 nm environ puis diminuent ou augmentent respectivement pour atteindre un plateau vers 405 nm. Le coefficient d'absorption s'annule à partir de cette longueur d'onde, le dioxyde de titane n'absorbe pas dans le visible où il diffuse.

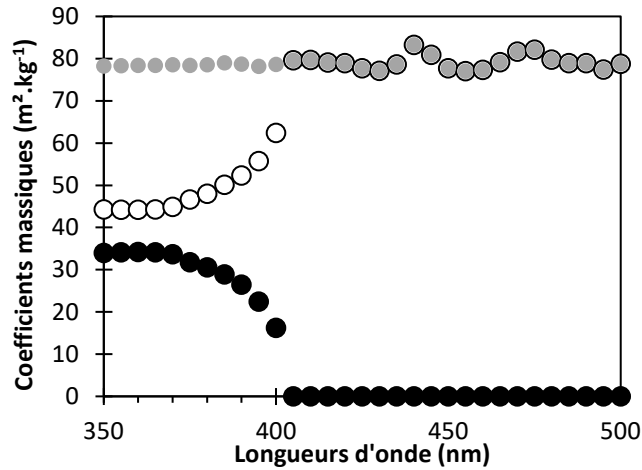


Figure 2-24 Propriétés radiatives massiques de la suspension de dioxyde de titane calculées à partir de la théorie de Mie. Coefficients massiques d'extinction E_{em} (●) ; de diffusion E_{dm} (○) et d'absorption E_{am} (●).

La fonction de phase de Mie est fournie en **Figure 2-15** pour quelques longueurs d'onde et sous deux représentations graphiques équivalentes (l'une avec un axe des abscisses plat, l'autre avec un axe en cercle). Pour des particules sphériques, elle est invariante selon l'angle azimutal, et n'est donc représentée qu'en fonction de l'angle polaire. Dans le domaine de l'UV, elle indique que la suspension diffuse majoritairement vers l'avant (0°), les diffusions sur les côtés étant très faibles. Dans le domaine visible, le phénomène de diffusion sur les côtés s'accroît (base de la « forme en flamme » à 375 nm qui s'élargit à 420 nm). Dans ce domaine de longueur d'onde, il apparaît également un léger phénomène de rétrodiffusion (sorte de « queue » orientée vers 180°).

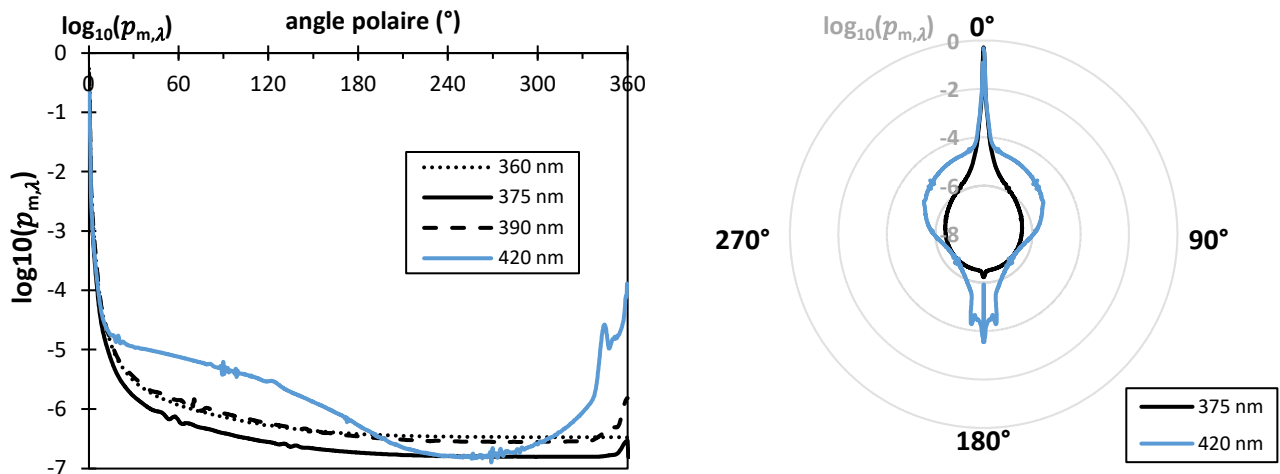


Figure 2-15 Fonction de phase de la suspension en fonction de l'angle polaire tracée à plusieurs longueurs d'onde sous deux vues graphiques équivalentes.

Il est à noter que les propriétés radiatives obtenues dépendent de la connaissance de la distribution de taille et des indices optiques. G. Dahi a montré dans ses travaux de thèse (Dahi, 2016), dans le cas du catalyseur sulfure de cadmium, qu'une erreur de 4 % négative ou positive sur la distribution de taille entraînait une erreur de 10 % sur les propriétés radiatives massiques. Il a en revanche montré qu'une incertitude sur les indices optiques du milieu a une influence moins significative sur les PR.

III.2 Résolution de l'ETR par la méthode de Monte-Carlo

Des algorithmes reposant sur la méthode de Monte-Carlo de résolution de l'ETR ont été mis au point par Cyril Caliot pour d'une part, le calcul de la transmittance en sortie de cuve selon un algorithme dit « forward » et d'autre part, le calcul de l'irradiance dans la cuve en PMMA ou dans le photo-réacteur par un algorithme dit « reverse ». Ils sont inspirés des travaux de thèse de Veach (Veach, 1997) et des travaux de Pauli et al. (Pauly et al., 2000) ainsi que de précédents travaux (Delatorre et al., 2014; Galtier et al., 2013).

La méthode de Monte-Carlo est une méthode statistique qui consiste à échantillonner un très grand nombre de fois pour que la grandeur calculée qui est donc une estimation, soit le plus proche possible de la grandeur définie. Dans notre cas, le nombre de réalisations de la méthode de Monte-Carlo est apparenté au nombre de paquets de photons envoyés sur l'échantillon. Le modèle « reverse » utilisé pour le calcul de l'irradiance nécessite un grand nombre de réalisations pour converger (10^9) et présenter une variance acceptable. En effet, pour une fonction de phase très marquée vers l'avant, des événements rares liés à des contributions importantes du rayonnement diffusé, provoquent des pics de valeurs de l'irradiance, ce qui ralentit la convergence. Des techniques de réduction de variance existent (R. Buras and B. Mayer, 2011) mais le choix a été fait d'augmenter le nombre de réalisations ce qui a nécessité de paralléliser le code.

Le fonctionnement des deux algorithmes est présenté succinctement ci-dessous.

La suspension est considérée comme un milieu semi-transparent parfaitement homogène où les particules sont arrangées de manière aléatoire. Elle est encloisonnée entre deux plaques de PMMA infinies dont l'une est irradiée par une source de lumière considérée collimatée à incidence normale ($\theta_0 = 0^\circ$). Les premières hypothèses impliquent que l'irradiance dépend uniquement de l'épaisseur de la cuve. La dernière hypothèse implique que

la densité de flux hémisphérique incidente, qui a préalablement été introduite en **Équations 2-18**, s'exprime comme suit :

$$q_0 = \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} I_0 \delta(\vec{\omega} - \vec{\omega}_0) \cos\theta d\omega(\vec{\omega}) = I_0 \cos\theta_0 = I_0 \quad \text{Équation 2-32}$$

Où $I_0 \delta(\vec{\omega} - \vec{\omega}_0)$ est la luminance collimatée de la source égale à l'unité et $q_0 = 1 \text{ W.m}^{-2}$.

L'algorithme développé tient compte des évènements que peuvent subir les rayons au niveau des interfaces (de l'air au PMMA, du PMMA à l'eau en entrée et de l'eau au PMMA et du PMMA à l'air en sortie). Ces derniers peuvent être réfractés ou réfléchis de façon spéculaire selon une probabilité de réflectivité (qui vaut $1 -$ la probabilité de réfraction) ce qu'exprime l'**Équation 2-33**.

$$n_i^2 I_i(\vec{\omega}_i, \vec{x})(1 - \rho_{i \rightarrow t}(\vec{\omega}_i, \vec{x})) = n_t^2 I_t(\vec{\omega}_t, \vec{x}) \quad \text{Équation 2-33}$$

Où n_i est l'indice de réfraction du milieu contenant le rayon incident et n_t celui du milieu dans lequel le rayon est réfracté et $\rho_{i \rightarrow t}$ est la réflectivité de Fresnel.

Les rayons, une fois présents dans la suspension, subissent des diffusions ou des absorptions qui sont pilotées par les propriétés radiatives que sont les coefficients d'absorption et de diffusion, et la fonction de phase qui donne la probabilité angulaire liée à la diffusion.

Dans le cas de la transmission, la grandeur calculée est une estimation du flux transmis par la cuve :

$$\tilde{\phi}_t = \frac{1}{N} \sum_i^N W_i \quad \text{Équation 2-34}$$

Où $\tilde{\phi}_t$ est le flux transmis estimé, N est le nombre de réalisations et W_i est le poids de la réalisation. À chaque réalisation, le poids est incrémenté dès qu'un rayon quitte la cuve. Plus le nombre de réalisations est grand, plus la grandeur estimée converge vers la grandeur « vraie ». À ce calcul est ajouté un calcul empirique de l'écart type pour estimer l'intervalle de confiance associé au calcul effectué. L'erreur de calcul est inférieure à 1 % à chaque longueur d'onde dès 10^4 réalisations sur la transmittance et n'est donc jamais représentée graphiquement par la suite. Dans le cas de la transmission, l'algorithme est dit « forward » car les paquets de photons sont suivis depuis la source jusqu'à leur sortie du domaine (c'est le sens naturel qui est utilisé). Ainsi, le rayon est suivi depuis son incidence sur la plaque de

PMMA jusqu'à sa sortie ou non par la deuxième plaque de PMMA entre lesquelles il peut être réfracté, diffusé (incluant la réflexion totale interne) ou absorbé.

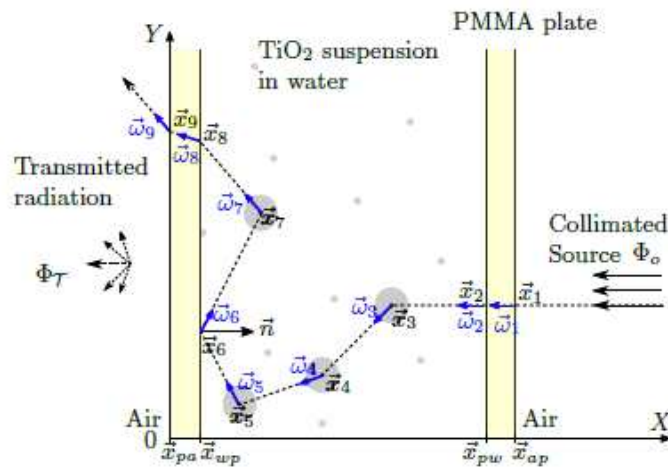


Figure 2-25 Schéma (*Annexe C, C. Caliot, 2020*) de la cuve en PMMA contenant la suspension de dioxyde de titane et d'un des chemins possibles du rayon incident collimaté dans le cas de l'algorithme « **forward** ». Le rayon entrant (\vec{x}_1) est transmis (\vec{x}_2) puis diffusé plusieurs fois ($\vec{x}_3, \vec{x}_4, \vec{x}_5$), réfléchi totalement par l'interface eau-PMMA (\vec{x}_6) pour être rediffusé (\vec{x}_7) puis réfracté (\vec{x}_8) et transmis en sortie de cuve (\vec{x}_9). Le rayon a subi 9 évènements pour ce chemin.

Dans le cas du calcul de l'irradiance, les rayons subissent les mêmes évènements que dans le cas de la transmission et un calcul du poids est fait de la même façon. En revanche, l'algorithme développé est dit « reverse » car les rayons sont suivis dans le sens inverse, depuis la position finale où est évaluée l'irradiance (qui se situe cette fois entre \vec{x}_{wp} et \vec{x}_{pw}), jusqu'à la source, ce qu'illustre le schéma en **Figure 2-26**. Le calcul de l'irradiance prend aussi en compte la contribution de la source à chaque diffusion entrante ce qui complique un peu la formulation mais procure une convergence meilleure surtout lorsque la fonction de phase n'est pas trop orientée vers l'avant. Le calcul de la radiance en un point \vec{x} de la cuve prend alors en compte deux contributions, une contribution directe provenant directement de la source (avec une extinction lors de la traversée du milieu) et une contribution diffuse de paquets de rayons ayant subis au moins un évènement de diffusion. De la même façon que pour le calcul de la transmission, ce sont les propriétés radiatives du milieu qui conditionnent les évènements subis par les rayons ainsi que les interfaces.

La fonction de phase étant très piquée vers l'avant, certaines réalisations lors de l'estimation de l'irradiance comprennent un évènement rare qui produit un pic sur la valeur de l'irradiance et ralentissent ainsi la convergence de l'estimation par Monte-Carlo. Ce

phénomène est dû à un évènement de diffusion dirigé vers la source, et lorsque la contribution directe est calculée, la fonction de phase très piquée vers l'avant donne une valeur très importante à cette contribution. Ces évènements (rares) augmentent la variance en produisant des pics de valeurs de l'irradiance lors des réalisations Monte-Carlo. Bien que des solutions de réductions de variance existent (Mayer et Buras 2011), le choix a été fait par manque de temps de développement, d'augmenter le nombre de réalisations jusqu'à 10^9 ce qui a amené à une convergence acceptable.

L'erreur de calcul de l'irradiance est inférieure à 0,1 % à chaque emplacement \vec{x} et ce dès 10^9 réalisations. Elle n'est pas non plus représentée graphiquement par la suite.

Pour la modélisation des interfaces, il a fallu déterminer les indices optiques du PMMA utilisé. Ils ont été identifiés à partir de mesures de transmittance et de réflectance de plaques en PMMA pour deux épaisseurs différentes de 3 et 7 mm au moyen des relations de Kramers-Koenig (travail réalisé par Elie Nadal). Les indices calculés se sont révélés quasi-invariants selon la longueur d'onde (pour une plage allant de 350 nm à 800 nm) avec un coefficient d'extinction quasiment nul : $n_{PMMA} = 1,52$ et $k_{PMMA} \approx 0$.

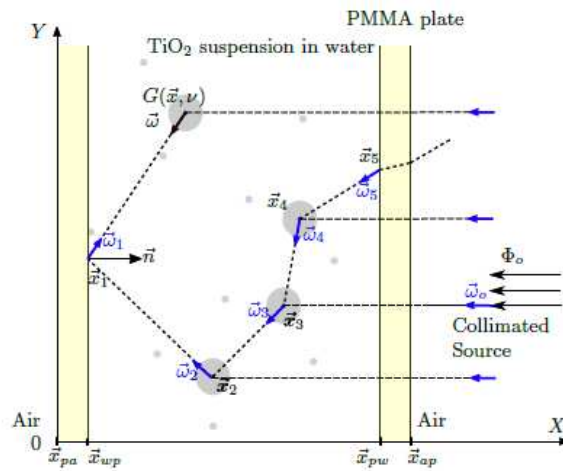


Figure 2-26 Schéma (Annexe C, C. Caliot, 2020) de la cuve en PMMA contenant la suspension de dioxyde de titane et des chemins possibles des rayons depuis leurs contributions vers la source collimatée dans le cas de l'algorithme « reverse ». Par exemple, un rayon voyage en sens inverse depuis \vec{x} et subi une réflexion en \vec{x}_1 au niveau de l'interface eau-PMMA puis des diffusions en \vec{x}_2 , \vec{x}_3 et \vec{x}_4 ; au point de départ du chemin et à chaque diffusion la contribution directe de la source est illustrée.

III.3 Validation du modèle à partir de mesures expérimentales

Le modèle optique mis au point repose sur la résolution de l'ETR dans un milieu homogénéisé (entre un milieu transparent l'eau et un milieu semi-transparent le dioxyde de titane) à partir de la connaissance des PR de ce dernier qui ont été calculées via la théorie de Mie. Afin de valider cette approche et notamment le calcul des propriétés radiatives, les transmittances calculées par l'algorithme « forward » sont comparées aux transmittances mesurées. Ces dernières sont obtenues expérimentalement au moyen du banc optique et du protocole de mesure retenus présentés en partie II. Bien que le protocole ait été défini comme étant fiable dans le domaine UV (de 350 à 400 nm pour nos mesures), les transmittances expérimentales ont été tracées jusqu'à 500 nm pour pouvoir discuter des interrogations sur la validité du protocole de mesure dans le visible aux regards des résultats théoriques. De plus, la frontière entre l'UV et le visible est également d'intérêt car le comportement optique de la suspension en TiO_2 varie significativement à ce niveau ; comme établi en section III.1 et illustré par les **Figures 2-24 et 2-15**.

Les tracés des transmittances calculées et expérimentales sont fournis en **Figure 2-27** pour différentes concentrations en dioxyde de titane dans la cuve allant de $0,1 \text{ kg.m}^{-3}$ à 3 kg.m^{-3} .

Tout d'abord, l'on remarque que l'allure des courbes évolue avec la concentration. Lorsque les concentrations sont faibles, les transmittances sont quasi constantes et élevées sur tout le domaine spectral. En revanche, avec l'augmentation de la concentration, le comportement optique entre les domaines UV et visible se distingue de plus en plus significativement. Dès $0,5 \text{ kg.m}^{-3}$, les transmittances augmentent faiblement de 350 nm à 380 nm puis plus brusquement entre 380 nm et 410 nm pour ensuite devenir quasiment constantes dans le visible jusqu'à 500 nm. Ces allures sont à corréler avec les PR : dans l'UV le catalyseur absorbe de façon prédominante ce qui conduit à faire chuter la transmission tandis que dans le visible seule la diffusion (et rétrodiffusion) est présente. Ce dernier point explique que les transmissions soient plus élevées dans le visible que dans l'UV. De plus, plus la concentration est importante, plus les phénomènes d'absorption dans le domaine UV et de diffusion dans le

visible sont importants conduisant à une diminution de la transmission dans tout le domaine spectral.

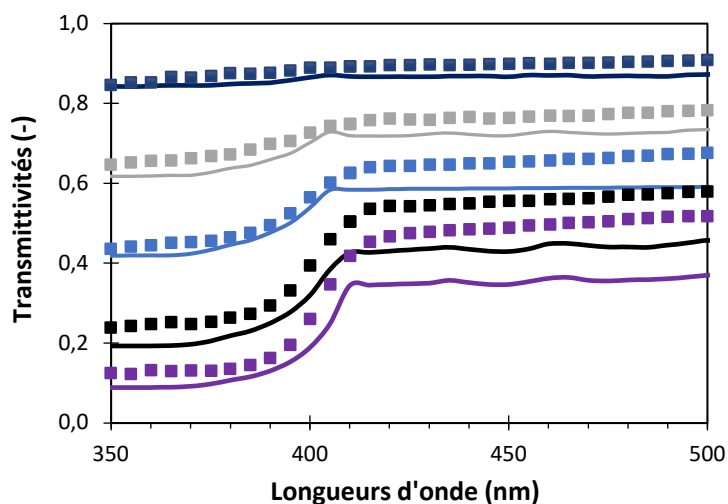


Figure 2-27 Transmittivités pour différentes concentrations en suspension : $0,1 \text{ kg.m}^{-3}$ (bleu) ; $0,5 \text{ kg.m}^{-3}$ (gris) ; 1 kg.m^{-3} (bleu) ; 2 kg.m^{-3} (noir) et 3 kg.m^{-3} (violet). Traits pointillés : données expérimentales ; traits pleins : données calculées avec un nombre de réalisations de 10^5 et erreurs non représentées car $< 0,1\%$. Erreurs expérimentales de reproductibilité $< 3\%$.

Au sujet de la concordance entre les résultats expérimentaux et numériques, on remarque que l'écart dépend de la concentration en catalyseur. Pour de faibles concentrations en dioxyde de titane, représentatives d'un milieu très transparent ($0,1 \text{ kg.m}^{-3}$) ou légèrement opaque ($0,5 \text{ kg.m}^{-3}$), la concordance entre le modèle et l'expérimental est satisfaisante aussi bien dans l'UV que dans le visible. Ceci correspond d'ailleurs aux concentrations pour lesquelles le choix de la surface éclairée impacte relativement peu le résultat. Pour une concentration en dioxyde de titane de 1 kg.m^{-3} , l'UV est toujours correctement représenté. Un écart relativement faible apparaît dans le visible. À 2 kg.m^{-3} , l'écart dans l'UV est plus marqué et l'écart relatif s'intensifie dans le visible, ce qui est encore plus marqué à 3 kg.m^{-3} . Plus la concentration est élevée, plus les écarts entre le modèle et les résultats expérimentaux augmentent et en particulier dans le visible. Dans l'UV ils restent cependant très acceptables. Dans le visible, il a été montré que les résultats expérimentaux obtenus avec le protocole d'éclairage de toute la surface, surévaluent les transmittances. On remarque d'ailleurs que le modèle se positionne en-dessous des données expérimentales.

La validation du modèle permet ensuite le calcul de l'irradiance et de la VVLAER dans le milieu constitué de la suspension, ce qui fait l'objet de la dernière section (V).

IV Transfert radiatif dans le matériau supporté

Les recherches sur la détermination du transfert radiatif (TR) dans les matériaux macroporeux pour des applications en photo-procédés sont plus récentes et moins nombreuses que pour les suspensions. À l'origine, c'est la modélisation des transferts thermiques couplés (rayonnement, convection et conduction) qui a été très étudiée dans ce type de milieux poreux à cellules ouvertes ou fermées car de nombreuses applications en découlent, tels que celles des absorbeurs volumiques haute température des centrales solaires à concentration (Kribus et al., 2014). Ces recherches sur les transferts thermiques ont permis le développement de celles sur le TR.

La description du TR dans des géométries poreuses est plus complexe que pour les nuages de particules car elle requiert comme étape préliminaire d'être capable de décrire la structure du matériau poreux. Cette étape de modélisation de la structure fait encore l'objet de recherches actuelles (Cunsolo et al., 2016). Afin de dégager une approche pour représenter le TR dans les mousses, une première partie est consacrée à la présentation des approches existantes dans la littérature. L'approche retenue est d'utiliser le modèle développé pour la suspension, dit d'homogénéisation, en apparentant les mousses, qui sont à l'origine constituées de brins opaques, à un milieu effectif homogène semi-transparent. Des données expérimentales de transmission des mousses ont été acquises. Celles-ci ont permis d'identifier les propriétés radiatives effectives de ce milieu poreux équivalent, pour ensuite pouvoir les utiliser comme données d'entrée pour le calcul de l'irradiance.

IV.1 Transfert radiatif en milieu poreux

Dans la littérature, deux approches se distinguent au sujet de la modélisation du transfert radiatif en milieu poreux, l'approche en phase homogène (HPA) et l'approche multi-phases (MPA) (Coquard et al., 2011; Randrianalisoa and Baillis, 2010). La première consiste à apparenter le milieu poreux à un milieu continu et homogène possédant des propriétés radiatives effectives, dans ce cas le problème est traité en résolvant l'ETR sur ce milieu équivalent. La deuxième approche consiste à séparer le milieu en plusieurs phases, chacune composée d'un matériau avec ses propres propriétés radiatives. L'ETR est alors résolue sur chaque phase de façon analytique ou numérique en incluant un terme d'intensité d'énergie radiante propre à la caractérisation d'une « frontière » entre ces deux milieux et faisant leur

jonction. Ces méthodologies ont également été appliquées à des milieux particuliers, mais par très peu d'auteurs (Randrianalisoa and Baillis, 2010). Ils font une comparaison des deux approches qu'ils valident par la comparaison avec la méthode de Monte-Carlo, considérée comme la méthode de référence, à défaut de pouvoir les valider expérimentalement. Quelle que soit l'approche employée, la première étape consiste à déterminer les propriétés radiatives du milieu soit de façon calculatoire soit de façon expérimentale.

Pour l'approche HPA, la première étape consiste à déterminer les propriétés radiatives du milieu homogène effectif auquel la mousse est apparentée. Pour ce faire, les auteurs assimilent la structure poreuse des mousses à un ensemble de formes géométriques. Par exemple des cylindres pour les brins, des cubes ou dodécaèdres pour les cellules ou des formes triangulaires pour les jonctions. L'assimilation de la mousse à des formes leur permettent d'appliquer des modèles établis de calcul des propriétés radiatives, tel que la théorie de Mie qui s'applique également à des formes cylindriques, ou encore en utilisant l'approximation de l'optique géométrique. Des PR équivalentes sont alors déduites par sommation des PR associées à chaque forme comme c'est le cas dans les milieux homogènes particuliers où les propriétés des particules sont la somme (l'intégration) de celles du nuage de particules. Dans leur publication, les auteurs (Coquard et al., 2011) mettent en avant une procédure récente, la « ray-tracing », pour calculer les PR des milieux poreux de façon plus rigoureuse que les sommations évoquées. En effet, cette procédure repose sur l'acquisition d'images des mousses conduisant à considérer leur structure réelle pour calculer leurs PR. C'est donc la méthode la plus aboutie à ce jour pour calculer les PR de milieux poreux. Une fois les PR effectives obtenues, l'ETR est résolue dans le milieu poreux équivalent par des approches déterministes (ex. Ordonnées Discrètes) ou stochastiques (Monte-Carlo).

La méthode MPA est quant à elle, très récente dans la modélisation du transfert radiatif (elle est très utilisée à ce jour dans le domaine des transferts thermiques (par convection ou conduction en milieux poreux) et peu de publications (Coquard et al., 2011) l'emploie pour la modélisation du transfert radiatif exclusivement en milieu poreux. Les auteurs calculent les PR des deux phases, solide et fluide, par la procédure « ray-tracing » puis, les ETR sont résolues sur les deux phases par les méthodes des ordonnées discrètes ou de Monte-Carlo pour la validation.

Pour résumé, les articles sur l'approche HPA sont plus nombreux dans la littérature et la procédure « ray-tracing » semble être la plus aboutie à l'heure actuelle pour le calcul des PR à partir de la structure réelle du milieu poreux tout en assimilant ensuite ce dernier, à un milieu homogène pour la modélisation du transfert radiatif. Néanmoins les propriétés effectives calculées sont valables pour des volumes élémentaires représentatifs qui incluent plusieurs cellules. Alors, ces approches supposent que la longueur caractéristique des phénomènes de transfert radiatif est similaire à celle du volume élémentaire représentatif. En fonction de l'application, de la nature et de la géométrie du matériau étudié cette hypothèse doit être considérée avec attention (Guévelou et al., 2016). Les auteurs (Coquard et al., 2011) indiquent cependant un manque de recul et de validation dans la littérature de ces méthodes que ce soit par des mesures expérimentales ou par la méthode de Monte-Carlo.

Concernant la détermination des PR, les méthodologies rencontrées consistent soit à assimiler la mousse à un ensemble de formes géométriques pour y appliquer des théories connues, soit à utiliser la procédure « ray-tracing » pour développer un maillage très précis de cette dernière (Cunsolo et al., 2017, 2016). Une approche expérimentale a également été mise en avant par les auteurs Hendricks et Howell dans les années 90 qui ont plusieurs publications successives sur le sujet (Hendricks and Howell, 1995, 1994, 1996). Les PR du milieu effectif sont déterminées par identification paramétrique à partir de mesures expérimentales et au moyen d'une méthode inverse de résolution de l'ETR d'un milieu effectif homogène. La difficulté de cette méthode est d'une part de l'appliquer à l'ensemble du domaine spectral, c'est-à-dire d'identifier une dépendance spectrale des PR, et d'autre part, une autre difficulté est la connaissance de la fonction de phase qui fait alors l'objet d'hypothèses. À ce sujet, les auteurs Hendricks et Howell font mention de travaux antérieurs par la communauté appliquant une démarche expérimentale mais aboutissant à des PR non spectrales et avec des hypothèses effectuées sur la fonction de phase non vérifiées (Hale and Bohn, 1993; Skocypec et al., 1994).

La publication (Hendricks and Howell, 1996), est l'aboutissement de plusieurs de leur travaux : des PR spectrales de deux mousses céramiques (une en zircone, et une en carbure de silicium) en fonction de leur *PPI* sont identifiées par ce qu'ils nomment, et ont mis au point, « une technique d'analyse inverse » reposant sur des méthodes numériques d'optimisation et sur la méthode des ordonnées discrètes de résolution de l'ETR dans le milieu homogène effectif dont les résultats sont ajustés aux mesures expérimentales de transmittance

et de réflectance des milieux. Quatre paramètres spectraux sont identifiés pour chaque mousse : les coefficients d'absorption et de diffusion et deux paramètres liés à l'expression de la fonction de phase. Cette dernière est en effet découpée en composantes de rétrodiffusion, de diffusion isotropique et de diffraction dominante (« dominated-diffraction ») qui sont les composantes « usuelles » d'une fonction de phase. Ceci permet d'utiliser d'appliquer cette méthodologie à différents matériaux (donc de comportements diffusifs différents) sans avoir à changer l'expression de la fonction de phase ; ce sont les valeurs des paramètres qui détermineront sa nature. Par exemple, pour la mousse en zircone, les auteurs trouvent que le paramètre associé à la composante de rétrodiffusion est majoritairement nul en fonction de la longueur d'onde.

Afin d'utiliser le travail préalablement effectué sur la mousse, l'approche HPA a été retenue pour représenter le transfert radiatif dans les mousses de TiO_2 . Les mousses sont ainsi assimilées à un milieu effectif homogène semi-transparent sur lequel l'ETR va être résolue exactement de la même façon que pour la suspension. Concernant la détermination des PR de ce milieu effectif, l'approche expérimentale d'identification de ces dernières a été retenue pour des raisons de faisabilité, les autres méthodologies étant complexes et nécessitant des savoirs-faires dont notre laboratoire ne dispose pas. La détermination des PR par cette approche expérimentale fait l'objet de la partie suivante en indiquant notamment les hypothèses effectuées sur la fonction de phase et la façon de gérer la dépendance spectrale des PR.

IV.2 Identification des propriétés radiatives effectives de la mousse

Le modèle d'homogénéisation s'applique au milieu contenant l'eau et le matériau supporté car celui-ci peut être assimilé à un milieu effectif homogène. L'algorithme « forward » de calcul de la transmittance en sortie de ce milieu a donc été utilisé. Les propriétés radiatives spectrales effectives d'une mousse, à savoir les coefficients volumiques d'absorption et de diffusion, ont été identifiées par comparaison entre les transmittances spectrales calculées par l'algorithme « forward » et les résultats expérimentaux de transmittances en sortie de l'échantillon. Cet échantillon pur rappel, est composé de la cuve en PMMA contenant la mousse plongée dans de l'eau pure. Aucun algorithme d'optimisation pour l'identification n'a été mis au point comme l'ont fait les auteurs Hendricks et Howell (Hendricks and Howell,

1996). Cela s'avère en effet numériquement difficile dans le cas où la dépendance spectrale des PR est forte, et très coûteux en temps de calcul. À la place, les PR effectives des mousses ont été définies à partir de celles de la suspension afin d'intégrer la dépendance spectrale. Elles sont définies en **Équations 2-35**. Dans ces définitions, inspirées de la littérature (Kribus et al., 2014), les caractéristiques propres à la mousse interviennent. Ce sont le *PPI* qui apporte des informations sur la géométrie, et la porosité ε qui tient compte du volume de solide par rapport volume de solvant dans lequel est plongé la mousse. Des constantes A et D sont à identifier, tous les autres éléments de cette formule étant connus. De la même façon que les coefficients volumiques de la suspension dépendent de sa concentration, ceux de la mousse dépendent du *PPI* et de la porosité.

$$k_{a,\lambda}^m = A.PPI.(1 - \varepsilon) \frac{E_{am,\lambda}}{E_{em,\lambda}}$$

$$k_{d,\lambda}^m = D.PPI.(1 - \varepsilon) \frac{E_{dm,\lambda}}{E_{em,\lambda}}$$

$$k_e^m = k_a^m + k_d^m$$

Équations 2-35

Où k_a^m est le coefficient d'absorption en m^{-1} (l'exposant m pour mousse) et A est le paramètre associé à identifier (sans unité); k_d^m est le coefficient de diffusion et D est le paramètre associé à identifier (sans unité) ; k_e^m est le coefficient d'extinction en m^{-1} et ε est la porosité (-).

Concernant la fonction de phase, celle-ci a été redéfinie pour être adaptée à la mousse. Deux cas limites peuvent être considérés ; le choix d'une fonction de phase rétrodiffuse qui suppose la mousse constituée de sphères opaques et rugueuses donc que la réflexion est diffuse. Dans ce cas, le facteur d'asymétrie, qui caractérise le degré d'anisotropie de la fonction de phase, vaut -0,444. Les cas limites étant -1 lorsque l'ensemble du rayonnement est diffusé vers l'arrière, et 1 lorsque tout le rayonnement est diffusé vers l'avant. L'autre cas limite adapté pour caractériser une mousse, est celui d'une fonction de phase isotrope qui suppose la mousse constituée de sphères opaques et lisses avec une réflexion spéculaire (le facteur d'asymétrie vaut alors zéro). Dans la littérature, le cas rétro-diffus pour les poreux à cellules ouvertes est le plus commun, la fonction de phase s'écrit alors (Cunsolo et al., 2017, 2016) :

$$p_\lambda = \frac{2}{3\pi^2}(\sin(\theta) - \theta\cos(\theta))$$

Équation 2-36

Les fonctions de phases de ces deux cas limites sont tracées en **Figure 2-28**.

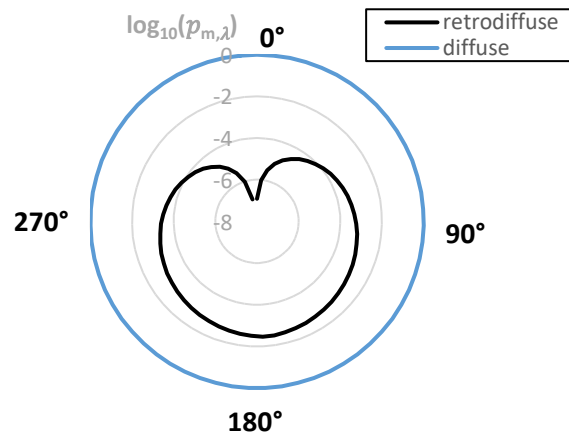


Figure 2-28 Fonctions de phase diffuse et rétrodiffuse en fonction de l'angle polaire.

Pour mesurer les transmittances des échantillons de mousse, les montage et protocole de mesure mis au point en sections II.2 et II.3, ont été utilisés. Les mousses se placent dans la cuve en PMMA contenant de l'eau pour permettre une mesure du milieu complet (eau + mousse). Nous ne disposions pas de cuves d'épaisseurs adaptées aux trois épaisseurs de mousses fournies donc une épaisseur d'eau (entre la face incidente en PMMA et la mousse) de l'ordre de quelques millimètres, était présente. Il a été considéré que cette épaisseur était d'influence négligeable sur la mesure car constituée d'eau et de PMMA, milieux peu diffusants et d'indices optiques peu différents. La référence de la mesure de transmission, reste le rayonnement du simulateur solaire collecté par la sphère.

Les mesures des transmittances pour chaque mousse à disposition, d'épaisseurs et de *PPI* variables, sont fournies en **Figure 2-29**. On remarque que leur évolution spectrale est similaire à celles de la suspension : l'atténuation est plus forte dans l'UV que dans le visible. Dans l'UV, la dépendance spectrale est peu marquée et dans le visible, les transmittances remontent toutes jusqu'à un plateau. On remarque cependant que cette remontée est légèrement décalée dans le visible tandis que pour la suspension elle avait lieu à la frontière entre l'UV et le visible. Comme attendu, lorsque l'épaisseur, pour un même *PPI*, est plus importante, la transmittance est plus faible. De plus, dans l'UV, pour des *PPI* de 20 ou 30, la mousse a presque absorbée la totalité du rayonnement pour une épaisseur de 16 mm.

Ces mesures ont permis l'identification paramétrique du couple (A, D) . Cette identification n'a pas fait l'objet d'une optimisation paramétrique en raison de la complexité calculatoire à identifier un paramètre dépendant de la longueur d'onde comme étayé

précédemment dans la partie bibliographique. Le coefficient A étant nul dans le visible, il a été possible d'identifier manuellement ce dernier à partir des mesures dans l'UV et ensuite d'ajuster le coefficient D . Ainsi l'identification a été menée « manuellement » sur une mesure expérimentale, celle de la mousse de 11 mm d'épaisseur et de 10 *PPI*. Le couple obtenu : (6 ; 2,5), a permis un « ajustement » des transmittances calculées par rapport aux transmittances expérimentales dans les deux domaines. Dans le domaine UV, l'ajustement est plus satisfaisant que dans le visible (**Figure 2-29**). Néanmoins, comme dans le cas de la suspension, les mesures expérimentales effectuées dans le domaine visible doivent être considérées avec prudence. Ainsi, il existe une incertitude en particulier sur la détermination du coefficient D , dont la valeur identifiée dépend fortement des résultats expérimentaux disponibles dans le visible. Concernant le passage de l'UV au visible, la pente calculée par le modèle est raide par rapport à celles des données expérimentales. De plus, le plateau dans le visible est plus plat pour les données calculées que pour les données expérimentales. Néanmoins, en appliquant ce couple de paramètres aux autres données expérimentales, pour différentes mailles de mousse (20 ou 30 *PPI*) ou épaisseurs (6-11-16 mm), le modèle représente les autres conditions de façon satisfaisante avec toujours la présence de pentes calculées plus marquées que les pentes expérimentales dans la zone de transition entre l'UV et le visible (**Figure 2-29**).

Les propriétés radiatives volumiques effectives calculées par les **Équations 2-35** à partir des paramètres identifiés ($A = 6$; $D = 2,5$), ont été tracées en **Figure 2-30** pour les trois mailles de mousses (10 - 20 - 30 *PPI*). Plusieurs points sont à mettre en avant : les propriétés radiatives suivent les mêmes tendances que celles de la suspension. Cela est logique car elles ont été définies par rapport à ces dernières auxquelles elles sont reliées par un facteur de proportionnalité. La deuxième remarque qui en découle, est qu'elles sont proportionnelles entre elles comme pour les PR volumiques de la suspension. Ceci n'est en pratique pas un fait avéré et dépend du matériau (Hendricks and Howell, 1996) . En définissant les PR ainsi, celles-ci suivent la même évolution spectrale que celles du milieu en suspension, ce qui est en quelque sorte imposé.

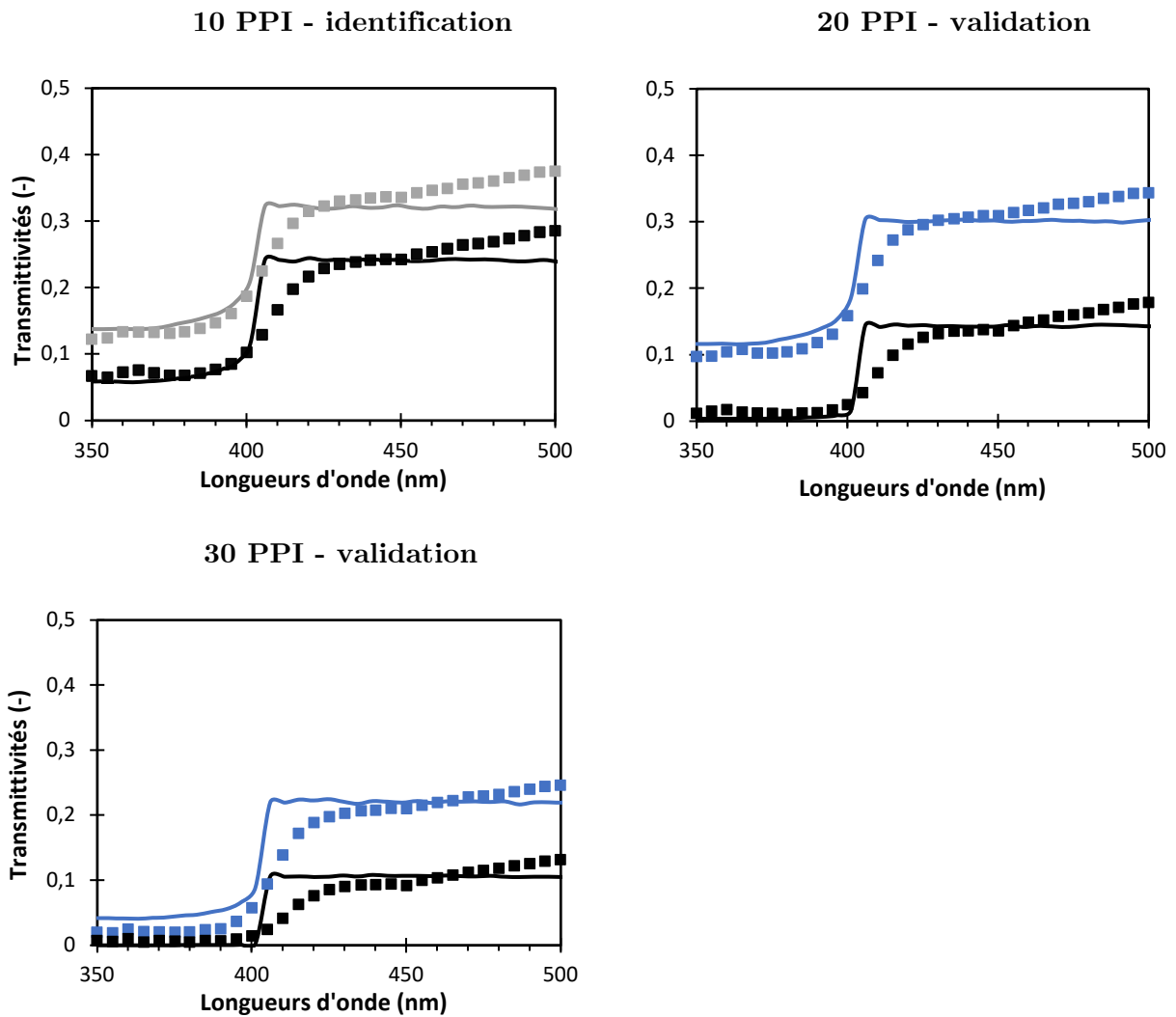


Figure 2-29 Transmittivités pour différentes mailles (10-20-30 PPI) en fonction de la longueur d'onde et selon les épaisseurs de mousse : 6 mm (bleu) 11 mm (gris) et 16 mm (noir). Traits pointillés : données expérimentales ; traits pleins : données calculées avec un nombre de réalisations de 10^5 .

Cette approche comporte une imprécision du fait que l'identification repose sur des mesures dans le visible qui n'ont pas été validées par le protocole expérimental. Elle permet néanmoins de définir des PR sur la plage spectrale étudiée (principalement UV) à partir des PR spectrales de la suspension. Elle reste donc très satisfaisante à la vue de l'état de l'art préalablement effectué (section IV.1).

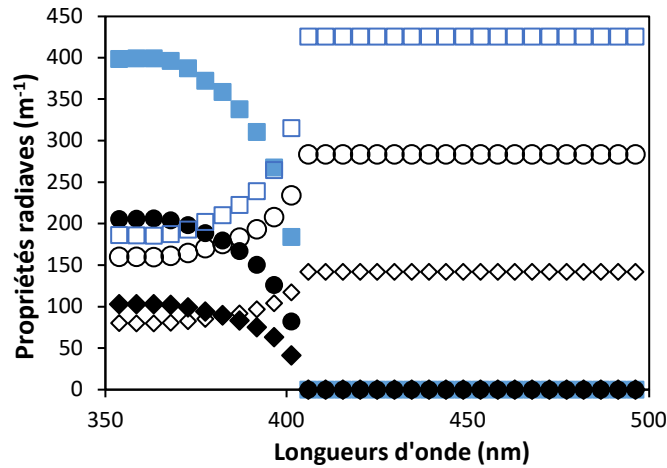


Figure 2-30 Propriétés radiatives effectives de la mousse pour différentes mailles : 10 PPI (losanges) ; 20 PPI (ronds) ; 30 PPI (carrés). Coefficients volumiques de diffusion en symboles creux et d'absorption en symboles pleins.

À partir des coefficients de diffusion et d'absorption apparents identifiés et de la fonction de phase rétrodiffuse supposée, les calculs de l'irradiance dans une cuve ajustée à l'épaisseur de la mousse, peuvent alors être effectués à partir de l'algorithme « reversed ».

V Calcul de la vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante dans les médias

La VVLAER représente la part des photons incidents qui sont absorbés par le milieu et se déduit de l'irradiance (**Équation 2-21**). Afin de tracer les profils de l'irradiance et la VVLAER dans les deux médias, une grandeur adimensionnelle qu'est l'épaisseur optique, est préalablement introduite. Les VVLAER monochromatiques dans les deux médias sont ensuite représentées pour différentes épaisseurs optiques puis comparées.

V.1 Épaisseur optique

L'épaisseur optique (**Équation 2-37**) est une grandeur communément employée dans la littérature sur le transfert radiatif. Elle tient compte à la fois des conditions géométriques du problème et des propriétés radiatives du media : c'est en effet le couple épaisseur du milieu/concentration en photo-catalyseur (ou PPI) qui détermine l'atténuation du rayonnement dans le milieu. En général, la géométrie du photo-réacteur est fixe, caractérisée par l'épaisseur dans le cas de systèmes plans. C'est la concentration en photo-catalyseur (ou

le PPI) qui est ajusté pour que le flux de photons soit nul pour l'épaisseur traversée maximum, et ainsi optimiser la quantité de photo-catalyseur utilisée.

$$\Gamma_\lambda = k_{ext,\lambda} e \quad \text{Équation 2-37}$$

Où Γ est l'épaisseur optique ; e est l'épaisseur de la suspension en m et $k_{e,\lambda}$ est le coefficient volumique d'extinction en m^{-1} qui est, rappelons-le, proportionnel à la concentration en diffuseurs (ou PPI) (Équation 2-30).

Lorsque le milieu est plus concentré (ou que le PPI est plus élevé ce qui correspond à une maille plus petite), le coefficient d'extinction augmente et par conséquent Γ augmente. À l'inverse, Γ diminue lorsque le milieu est plus transparent.

V.2 VVLAER dans la suspension

Les profils de l'irradiance et de la VVLAER dans la suspension sont tracés en **Figure 2-31**. à 375 nm pour différentes épaisseurs optiques (**Tableau 2-6**) et pour une densité hémisphérique de flux incident égale à l'unité. Le choix de cette longueur d'onde particulière est directement conditionné par le système d'éclairage du photo-réacteur, qui est un panneau de DEL délivrant un rayonnement centré sur 375 nm (présenté en section I.2, chapitre 3).

C_{cat} (kg.m ⁻³)	Γ (-)
0,5	0,8
1	1,6
2	3,1
3	4,7
4	6,3

Tableau 2-6 Valeurs de l'épaisseur optique à 375 nm en fonction de la concentration en photo-catalyseur. Pour mémoire, $E_{e,375\text{ nm}} = 78,4 \text{ m.kg}^{-2}$ et $e = 2 \text{ cm}$.

La première valeur de l'irradiance calculée correspond à une position dans la suspension juste après la plaque de PMMA. La dernière valeur est quant à elle calculée juste avant la deuxième plaque de PMMA. Seuls onze points dans l'épaisseur ont été calculés pour une économie de temps de calcul.

On observe que les profils de l'irradiance ou de la VVLAER diminuent le long de la profondeur du réacteur quelle que soit la concentration en photo-catalyseur (ou l'épaisseur optique). La diminution est d'autant plus forte que la concentration en diffuseurs augmente.

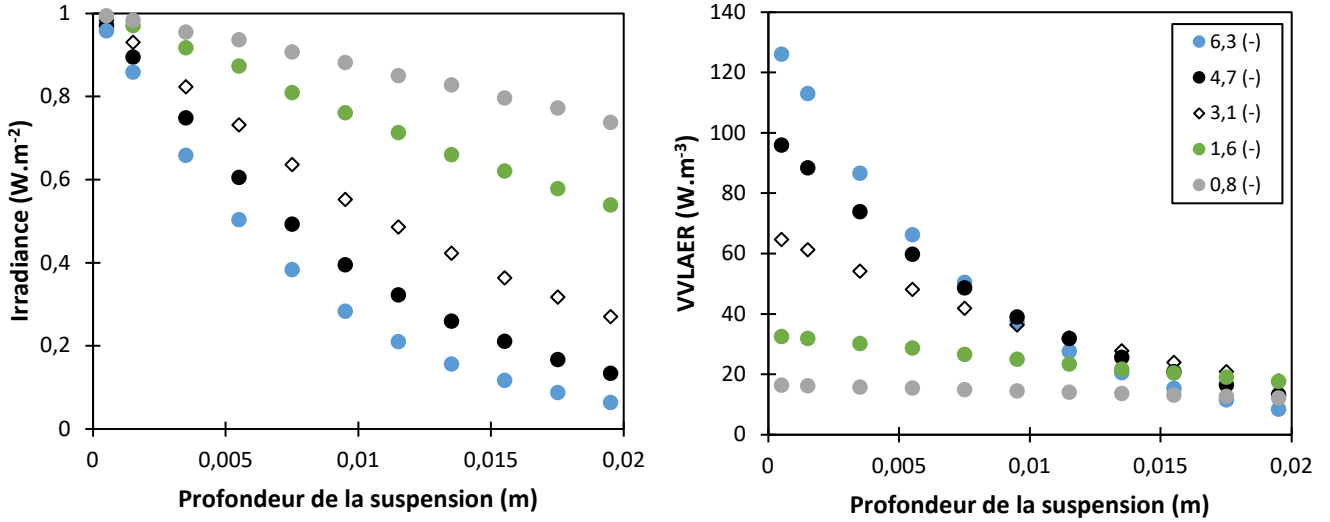


Figure 2-31 Profils de l'irradiance et de la VVLAER dans la cuve à 375 nm pour différentes épaisseurs optiques de suspension (ou concentrations). $q_0 = 1 \text{ W.m}^{-2}$. $N=10^9$; barres d'erreurs non visibles car très faibles.

Pour de faibles épaisseurs optiques, de 0,8 et 1,6 (-) ; la VVLAER ou l'irradiance diminuent faiblement selon la profondeur. Un écart un peu plus marqué apparaît pour $\Gamma = 3,1$: l'irradiance ou la VVLAER chutent plus brutalement et pour $\Gamma = 6,3$; les valeurs de l'irradiance et de la VVLAER sont très faibles au niveau de la paroi PMMA du fond (0,02 m).

La VVLAER étant proportionnelle au coefficient volumique d'absorption du milieu (Équation 2-21), sa première valeur est d'autant plus élevée en entrée dans la suspension que l'épaisseur optique est importante. Ainsi, les écarts de la VVLAER lors de l'entrée du rayonnement dans la suspension, sont importants selon la valeur de la concentration en photocatalyseur et se resserrent en fin de suspension.

La VVLAER représente la part de photons absorbés localement par le milieu. En l'intégrant sur le volume réactionnel (dans notre cas sur l'épaisseur), on accède au nombre total de photons absorbés par le milieu réactionnel :

$$e_m^a = \frac{1}{e} \int_0^e e^a(x) dx \tag{Équation 2-38}$$

Où e_m^a est la vitesse volumétrique moyenne de l'énergie radiante (VVMAER) en W.m^{-3} .

Le maximum des VVMAER en fonction de l'épaisseur optique permet de choisir la concentration en diffuseurs optimale en termes d'absorption du rayonnement pour une épaisseur donnée. En-deçà de cette concentration, il n'y a pas assez de diffuseurs pour absorber tous les photons et une partie traverse le milieu, et au-delà, la valeur en photons devient nulle avant la sortie de la cuve donc une partie du catalyseur n'est pas utilisé. Les VVMAER en fonction de l'épaisseur optique sont renseignées dans le **Tableau 2-7**.

Γ (-)	VVMAER ($W.m^{-3}$)
0,8	14,2
1,6	24,6
3,1	37,3
4,7	43,6
6,3	46,4
9,4	56,42
11	56,46
12,5	56,45
14,1	55,77

Tableau 2-7 VVMAER à 375 nm en fonction de l'épaisseur optique. $q_0 = 1 W.m^{-2}$.

On observe que la VVMAER croît en fonction de la concentration en diffuseurs, ainsi l'optimum n'est pas encore atteint et se situe au-delà de $\Gamma = 6,3$ ce qui correspond à 4 g/L de particules dans la cuve. Cet optimum se situe entre des épaisseurs optiques de 9,4 et 12,5 (-) ce qui correspond à des concentrations en diffuseurs comprises entre 6 et 8 g/L pour une épaisseur de 2 cm. Pour des applications en photo-réacteur, il faudrait confronter ce choix d'un optimum optique à des expériences cinétiques en faisant également varier la concentration en diffuseurs pour déterminer laquelle conduit à optimiser le taux d'abattement du polluant ciblé sans « pertes » de catalyseur (Janin, 2011).

V.3 VVLAER dans la mousse

De la même façon que pour la suspension, la question posée est pour une géométrie donnée, quelle maille optimale de mousse faut-il pour ne pas perdre de photons ? Ou alors pour une configuration de mousse donnée, quelle épaisseur de réacteur faut-il ?

Les profils d'irradiance incidentes sont tracés en **Figure 2-32** en fonction de l'épaisseur optique pour la mousse de 16 mm d'épaisseur, qui est la plus épaisse à disposition, afin de voir l'influence du maillage sur le profil d'irradiance. En fixant e à 0,016 m et ε étant connue

par ailleurs, la conversion des mailles en épaisseur optique correspondante figure dans le **Tableau 2-8**.

PPI (nbre pores/pouce)	$\Gamma^m(-)$	VVMAER ($W.m^{-3}$)
10	3,2	51,7
20	6,4	54,2
30	9,7	53,35

Tableau 2-8 Tableau fournissant les épaisseurs optiques de la mousse de 16 mm et les VMMAER en fonction du PPI.

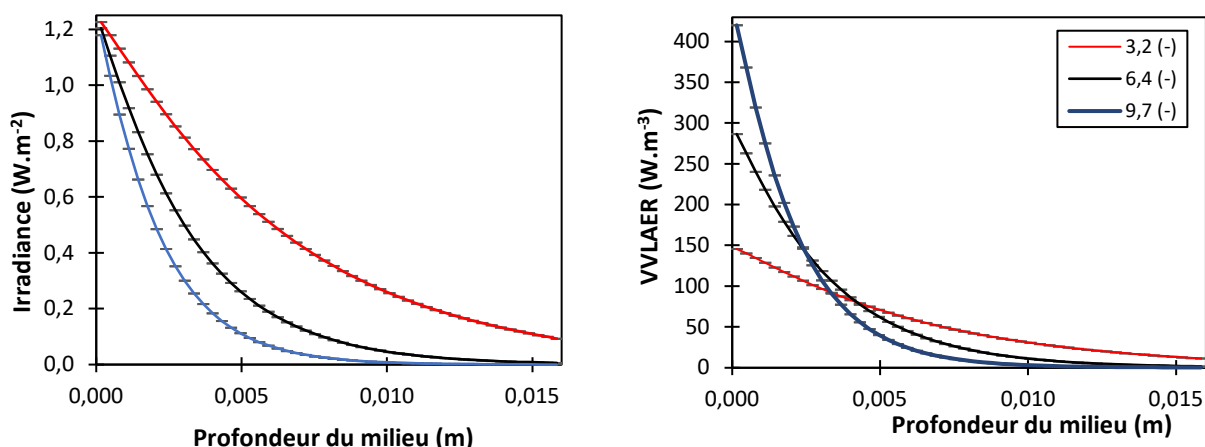


Figure 2-32 Profils d'irradiance de la mousse de 16 mm d'épaisseur pour différentes épaisseurs optiques. $N=10^5$; $q_0 = 1 W.m^{-2}$.

La **Figure 2-32** permet de voir que la maille de 10 PPI ne permet pas d'absorber la totalité des photons incidents dans l'épaisseur de la mousse. Des photons ressortent du système sans être absorbés. La maille de 20 PPI conduit quant à elle à une irradiance relativement faible proche de la paroi du fond. Pour 30 PPI, l'irradiance est quasiment nulle à la paroi du fond. La VVMAER est maximale pour 20 PPI (**Tableau 2-8**) ce qui s'explique par le fait que pour 10 PPI, peu des photons reçus sont exploités et que pour 30 PPI la répartition du nombre de photons absorbés est moins optimale que pour 20 PPI. Ainsi pour une épaisseur de 16 mm, la mousse qui présente un PPI de 20 permet : (1) d'absorber la quasi-totalité du flux de photons entrant et (2) de répartir ce phénomène d'absorption sur la totalité de l'épaisseur de 16 mm. Ces deux conditions assurent a priori des conditions de travail idéales pour le photo-catalyseur lors d'un processus de dégradation de molécules. Cette mousse est retenue pour les essais conduits dans un photo-réacteur de 16 mm d'épaisseur (chapitre 3).

V.4 Comparaison optique des deux médias

Les profils d'irradiance dans la suspension et dans la mousse mettent en avant des comportements optiques assez différents entre ces deux photo-catalyseurs. Dans la suspension, l'atténuation le long de l'épaisseur est très progressive et en particulier aux faibles épaisseurs optiques, tandis que, dans la mousse, les profils chutent rapidement dès l'entrée dans le milieu poreux. Ceci est à corrélérer avec les propriétés radiatives de ces deux milieux. Pour la mousse, une fonction de phase rétrodiffuse a été retenue, qui indique que dans l'UV, le média diffuse dans toutes les directions et en particulier dans le sens inverse du flux collimaté incident. Le facteur d'asymétrie permet de quantifier la capacité d'un milieu à rétrodiffuser la lumière. Les limites du facteur d'asymétrie sont -1 pour un milieu complètement rétrodiffusant, 0 pour un milieu à diffusion isotrope et 1 pour un milieu complètement diffusant vers l'avant. Pour la mousse, il vaut -0,444 à 375 nm, ce qui montre son caractère rétrodiffusant. Pour la suspension au contraire, le facteur d'asymétrie de 0,92 (ou la fonction de phase de Mie) montre une diffusion dans l'UV exclusivement vers l'avant. Ainsi dans le cas de la mousse, les rayons incidents sont diffusés dès les premiers pores dans toutes les directions et la diffusion vers l'avant est plus faible, ce qui, combiné aux fortes valeurs des propriétés radiatives, conduit à ce que l'irradiance décroisse rapidement. Au contraire dans la suspension, la diffusion ayant lieu vers l'avant, les valeurs de l'irradiance dans l'UV restent élevées et d'autant plus que l'épaisseur optique est faible.

Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre au point les outils numériques pour calculer les VVLAER dans un système plan en adoptant des démarches différentes selon la mise en forme du photo-catalyseur dioxyde de titane.

Il a fallu dans un premier temps développer le banc expérimental d'optique afin de mesurer les transmittances du dioxyde de titane en suspension ou supporté. Le protocole d'éclairement de toute la surface de l'échantillon (importante devant la taille de collecte de la sphère) a été validé dans le domaine ultraviolet, de 350 à 400 nm. Au-delà, à partir d'une certaine concentration en diffuseurs, des erreurs de mesures avec le protocole sélectionné dans le domaine du visible apparaissent en raison d'un phénomène de diffusion important. L'utilisation d'une source laser puissante au pinceau étroit aurait été préférable pour les mesures dans le visible.

Concernant la suspension, la modélisation des données de transmittance s'est effectuée par la résolution de l'ETR via la méthode de Monte-Carlo et à partir de la détermination des propriétés radiatives volumiques de la suspension par la théorie de Mie. Sa concordance avec les données expérimentales dans l'UV a permis la validation du modèle d'homogénéisation. Les données modélisées dans le visible ont fait apparaître un écart croissant avec les données expérimentales au fur et à mesure d'une augmentation de la concentration en diffuseurs. Le modèle a permis les calculs de l'irradiance puis de la VVLAER dans la cuve en PMMA et de mettre en avant le choix d'une concentration optimale en catalyseur.

Concernant la mousse, elle a été assimilée à un milieu homogène effectif permettant l'application du modèle développé pour les suspensions. Des propriétés radiatives effectives ont été identifiées au moyen des données expérimentales de transmittances des mousses et une fonction de phase rétrodiffuse a été employée. Les calculs de la VVLAER ont permis également de dégager, parmi les mousses disponibles, celles ayant l'épaisseur optimale d'un point de vue de l'absorption des photons sans perte en sortie du système.

Chapitre 3

Procédé de photocatalyse hétérogène en mode continu sous conditions d'irradiation dynamique

Introduction

Dans ce chapitre, l'objectif est d'établir des modèles représentatifs du fonctionnement en mode continu du procédé de photocatalyse hétérogène, dont le média est le photocatalyseur soit en suspension soit sous forme supportée. De tels modèles permettent la prédiction des capacités de traitement du procédé selon les consignes de traitement appliquées, telles que des consignes représentatives de journées réelles d'ensoleillement. Ils permettent également de comparer les efficacités photo-catalytiques des deux mises en forme entre elles. Et par la suite, ces modèles permettront de mettre en avant les différences de réponse entre un procédé en fonctionnement continu employant le photo-catalyseur et un procédé employant le composite adsorbant/photo-catalyseur.

Deux configurations ont été étudiées : celle d'un réacteur parfaitement agité (RPA) pour les deux mises en forme de catalyseur, et celle d'un réacteur piston dans le cas de la mise en forme supportée. Quel que soit le matériau utilisé, l'objectif de ces montages est de permettre un fonctionnement en mode continu sans perte du média photo-catalytique et donc en réutilisant successivement celui-ci.

Dans la première partie sont présentés les montages expérimentaux de photo-dégradation pour la configuration RPA qui diffèrent selon la mise en forme du catalyseur pour des raisons techniques de mise en œuvre. Des expériences préliminaires de caractérisation de l'écoulement sont ensuite exposées. Une dernière sous-partie est consacrée à la reproductibilité des protocoles opératoires lors de réutilisations successives des médias.

Dans la deuxième partie, les résultats expérimentaux du fonctionnement en mode continu des RPA sont fournis et commentés. Des consignes variables de débit ou d'irradiation ont été appliquées ainsi que des consignes d'irradiation dynamique représentatives de

jours-type d'ensoleillement. Les capacités et efficacités de traitement sont calculées selon la mise en forme employée pour les différentes conditions opératoires appliquées.

La troisième partie porte sur la modélisation du procédé de photocatalyse hétérogène dans le cas de la configuration RPA ainsi que sur la validation du modèle pour représenter les expériences présentées lors de la partie précédente. Le modèle de représentation du procédé de photocatalyse hétérogène inclut un modèle hydrodynamique et un modèle cinétique qui lui-même inclut un modèle radiatif. Les modèles cinétiques sont des lois empiriques incluant la VVLAER, dont la détermination a fait l'objet du chapitre 2, ainsi que des constantes cinétiques. Des expériences en réacteur fermé parfaitement agité ont été effectuées pour les deux mises en forme afin de déterminer les constantes cinétiques propres aux couples polluant/photo-catalyseur. Le modèle hydrodynamique du RPA est présenté avec une spécificité dans le cas de la suspension pour lequel il faut prendre en compte son état de ségrégation. En dernier lieu, les efficacités photo-catalytiques des deux médias sont comparées grâce aux modèles.

La partie quatre se focalise sur le fonctionnement en réacteur piston lorsque le media supporté est utilisé. Le montage expérimental est présenté ainsi que les expériences de caractérisation de l'écoulement. Les résultats expérimentaux sous conditions d'irradiation constante ou variable sont ensuite exposés et la mise au point du modèle de convection-dispersion-réaction fait l'objet de la dernière sous-partie ainsi que sa validation, le modèle cinétique ayant été mis au point lors de la partie précédente. Une dernière sous-partie traite de la comparaison des performances du procédé en mode continu selon les mises en œuvre RPA et piston.

I. Matériel et méthode

Cette partie présente dans un premier temps les montages expérimentaux de photo-dégradation dans le cas de la configuration réacteur parfaitement agité (RPA). Les deux mises en forme présentées lors du chapitre 2 section II, la suspension et le supporté sur mousse d'alumine, ont été testées pour cette configuration. Le photo-réacteur plan, qui est la partie irradiée et contenant le média photo-catalytique, est identique pour les deux mises en forme. En revanche, le reste du montage diffère selon la mise en forme qui a nécessité des adaptations techniques. Dans le cas de la suspension, le fonctionnement de type RPA est permis par un

système d'agitation in situ (dans le photo-réacteur). Lors d'un fonctionnement en continu, un système de séparation est ajouté en sortie du photo-réacteur afin de maintenir le photo-catalyseur dans la zone irradiée. Dans le cas de la mousse, un système de recirculation à fort débit a été connecté au photo-réacteur afin de faire circuler la solution de polluant dans le média poreux et d'assurer un fonctionnement de type RPA.

Dans un deuxième temps, des expériences préliminaires sont présentées. D'une part des expériences de caractérisation de l'hydrodynamique des deux réacteurs, avec comme objectif de valider le fonctionnement de type RPA, et d'autre part, une étude portant sur le vieillissement du photo-catalyseur est menée, dans le but de déterminer, si ce dernier peut être utilisé dans la durée lors d'expériences successives, sans altération de son efficacité.

I.1 Le polluant d'étude : la caféine

I.1.1 Le polluant

La caféine (n° CAS : 58-08-2 ; provenant de chez Sigma-Aldrich) est la molécule modèle retenue pour l'ensemble des études expérimentales. Sa formule brute est $C_8H_{10}N_4O_2$ et sa formule développée est fournie en **Figure 3-33**.

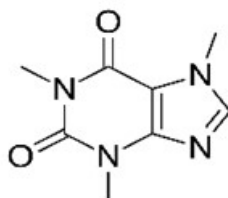


Figure 3-33 Formule chimique développée de la caféine.

C'est une molécule qui provient de certaines plantes, fruits ou graines, la plus connue étant la graine du caféier. Elle est référencée comme étant psychoactive mais légale et introduite naturellement ou volontairement dans de nombreuses boissons (café, boissons énergisantes, etc.) ainsi que dans certains médicaments. Elle se retrouve disséminée dans les eaux de surface principalement par les inconsommés, les déchets (fond de café) et assez peu par les urines car elle est bien métabolisée par l'organisme de l'Homme (Chuang et al., 2011a; Lekkas, 2014). La caféine fait partie des « Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCP) » les plus présents en sortie de stations d'épuration. Sa concentration peut atteindre dans ces effluents, des valeurs de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ (Majumder et al., 2019). Cette molécule

persiste dans l'environnement en raison de son caractère bio-récalcitrant, et présente de fait la plupart des caractéristiques d'un micropolluant. De plus, comme cette molécule est systématiquement présente dans les polluants introduits par l'Homme, elle pourrait être considérée comme un traceur comme certains auteurs l'ont suggérés (Bruton et al., 2010; Lekkas, 2014). Si ses effets sur l'écosystème sont peu étudiés, il est en revanche avéré que chez l'Homme, cette molécule augmente l'anxiété, l'excitation et accélère le rythme cardiaque (Lekkas, 2014). Dans tous les cas, elle contribue à renforcer la présence de molécules liées à l'activité anthropique dans l'environnement et favorise par-là l'effet cocktail associé.

La caféine est relativement bien photo-oxydée par les procédés d'oxydation avancée tels que l'ozonation ou le photo-fenton (Rosal et al., 2009; Trovó et al., 2013). Au sujet de la photocatalyse hétérogène, il ressort que la caféine se dégrade bien mais ne se minéralise pas complètement. Le tableau ci-dessous fait l'inventaire des conditions d'étude des publications sur la dégradation et la minéralisation de la caféine par photocatalyse hétérogène.

En résumé, six sous-produits ont été identifiés pour la caféine dont l'occurrence dépend de la quantité et nature du photo-catalyseur employé, ainsi que de la concentration initiale en caféine (Lekkas, 2014). D'après les travaux de Dalmazio et al. (Dalmazio et al., 2005), la caféine réagit principalement avec les radicaux hydroxyles pour former le N-dimethylparabanic acid (**2**) qui par des hydroxylations (ajout d'un groupe ^{-}OH) et oxydations (ajout d'un groupe O_2) successives se transforme en di(hydroxymethyl)parabanic acid (**3**) pour lequel il a été prouvé qu'il se minéralise lentement.

Durant la thèse, seule la caféine a été quantifiée pour des raisons de faisabilité.

Publications	Conditions	Média	Résultats	Sous-produits identifiés et schémas réactionnels
(Lekkas, 2014)	Bêcher de 200 mL irradié en deçà de 300 nm.	-TiO ₂ Degussa P25 -C ₀ = 5 mg/L	- En 15 min 90% d'abattement. - 70% en TOC en 30 min. - Tests biologiques affirmant la toxicité des sous-produits.	Non traité.
(Chuang et al., 2011b)	- Env. 19L réacteur cylindrique - 365 nm	-TiO ₂ « maison » - C ₀ = 20 mg/L	En 360 min caféine 100% dégradée.	1 > 2 > 5 > 2 ou 1 > 5
(Dalmazio et al., 2005)	- Bêcher de 100 mL à 0,1 g/L en TiO ₂ - 254nm	TiO ₂ Degussa P25 C ₀ = 30 mg/L	Après 150min TOC qui a chuté de 13% alors que la caféine a chuté de 90%.	1 > 2 > 3 > CO₂ ; NH ₃ ; NH ₂ Me Ou 1 > 4 > 2 Ou 1 > 7 > 2 Ou 1 > 5
(Trovó et al., 2013)	Photo-Fenton dans différents milieux (eaux de surface, eau de step, eau ultrapure)	Fe ²⁺ et H ₂ O ₂ (42 mg/L) C ₀ = 52 mg/L	-En eau UP caféine dégradée en 20 min avec H ₂ O ₂ . -Minéralisation de 80%.	Non traité.

Tableau 3-9 Inventaire de la dégradation et minéralisation de caféine par photocatalyse hétérogène. **1** : caféine ; **2** : N-dimethylparabanic acid **3** : di(hydroxymethyl)parabanic acid ; **4** : 1,3,7 trimethyluric acid ; **5** : theophylline ; **6** : 1,3 dimethyl-uracil ; **7** : 6-amino-5-(N-formylmethyl-amino)-1,3 dimethyl-uracil ; **Me** : radical alkyle hydrophobe.

I.1.2 Quantification par HPLC-UV

Le suivi de la concentration en caféine est réalisé au moyen d'un appareil de Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) muni d'un détecteur UV (UltiMate 3000 de chez Thermofisher®).

L'HPLC-UV UltiMate 3000 (**Figure 3-34**) est composé d'une pompe d'acheminement des éluents dans la colonne à haute pression ; d'un échantillonneur dans lequel sont placés les échantillons pour injection dans la phase mobile ; d'une colonne analytique pour la séparation des molécules et d'un détecteur UV-visible placé en sortie de cette dernière. Ce détecteur n'est autre qu'un spectrophotomètre permettant de mesurer la transmission de l'échantillon en sortie de la colonne. Les longueurs d'ondes sélectionnées correspondent généralement aux longueurs d'onde maximales d'absorption des molécules à quantifier.



Figure 3-34 Photographie de la HPLC-UV UltiMate3000. 1 : Éluents ; 2 : Pompes ; 3 : Échantillonneur ; 4 : Colonne ; 5 : spectrophotomètre UV-visible ; 6 : Fluoromètre.

La colonne analytique utilisée est la colonne LC sélective Hypersil GOLD™ C18 de chez Thermo Fisher scientific (**Tableau 3-10**) à laquelle est raccordée en entrée une pré-colonne contenant des cartouches changeables de même phase stationnaire que la colonne (cartouches hypersil gold 3 μm). Ces cartouches servent à protéger la colonne (par filtrations chimique et physique des particules, des impuretés, etc.).

Type de colonne	Phase inverse
Phase stationnaire	C18
Longueur × Diamètre	100 mm × 2,1 mm
Granulométrie	5 µm
Pression maximale	400 bars

Tableau 3-10 Caractéristiques de la colonne analytique.

La méthode d'analyse employée est une méthode à gradient (**Figure 3-35**) ce qui signifie que la proportion en phases mobiles évolue au cours de l'analyse afin de permettre la séparation de la caféine des sous-produits.

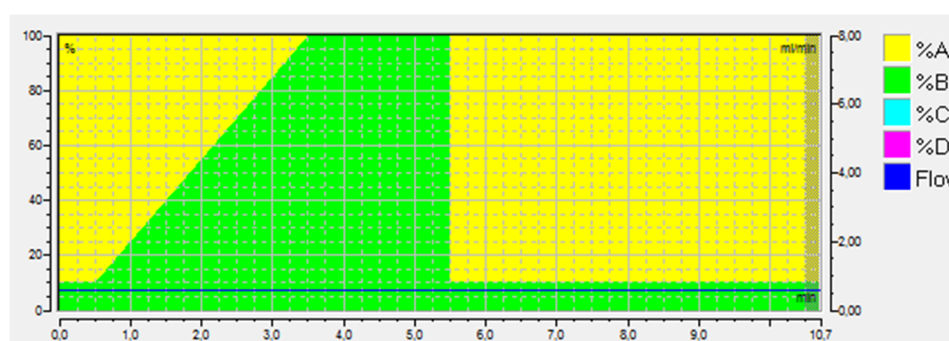


Figure 3-35 Illustration du gradient de la procédure d'éluion de la caféine. A : eau ; B : acétonitrile.

Le **tableau 3-3** regroupe l'ensemble des conditions opératoires qui ont été retenues pour assurer un suivi de la concentration en caféine dans des conditions favorables. Ces conditions sont définies par le choix des phases (les éluents et leurs proportions ainsi la nature de la colonne), le débit de la phase mobile, le volume d'échantillon injecté et enfin la durée de circulation des phases mobiles dans la colonne.

La procédure présentée permet une quantification de la caféine entre 0,5 mg.L⁻¹ et 20 mg.L⁻¹ avec une erreur inférieure à 3%.

Éluents et proportions initiales	Eau milliQ 10% - acétonitrile 90%
Débit de travail	0,6 mL.min ⁻¹
Volume d'injection	10 µL
Temps de rétention	1,6 min
Durée de la procédure de séparation	10 min
Volume de la boucle d'injection	100 µL
Longueur d'onde maximale d'absorption	274 nm
Température de la colonne	30°C
Température des échantillons	Température ambiante

Tableau 3-11 Caractéristiques de la procédure d'élution.

Les particules en suspension (dioxyde de titane, charbon actif) présentes dans le réacteur sont un facteur de vieillissement accéléré des colonnes analytiques et d'analyses erronées. Elles sont difficiles à séparer complètement de l'échantillon et finissent par colmater la cartouche de protection puis les sites de la colonne. Une procédure de préparation des échantillons est donc primordiale afin de séparer au maximum les particules des échantillons à analyser. À l'heure actuelle, aucune procédure standard idéale n'est définie pour assurer la gestion d'analyses répétées d'échantillons contenant des particules sub-micrométriques. Le protocole adopté a été une centrifugation des échantillons durant 10 min suivi d'une filtration avec des filtres hydrophiles en poly-tétra-fluoro-éthylène (0,22 µm, Chromafil® Xtra-PTFE-20/25). La cartouche placée en entrée de la colonne permet également de préserver cette dernière en retenant préalablement les impuretés présentes.

I.2 La source lumineuse

La source d'irradiation est un panneau comprenant 280 diodes électroluminescentes (DEL) distribuées en 10 rangées, de longueurs d'onde centrées sur 375 nm comme illustré sur la **Figure 3-36**.

Le spectre d'émission a été obtenu par des mesures d'irradiance absolue au moyen d'un capteur hémisphérique d'angle d'ouverture de 180° (CC-3 cosme-corrector de chez Ocean Optics) relié au spectrophotomètre et au logiciel d'acquisition présentés lors du chapitre 2 en partie II.2.1 et II.2.2. Pour convertir le signal mesuré par le spectrophotomètre en irradiance absolue, une calibration préalable est effectuée au moyen d'une lampe de référence (LS-1-CAL de chez Ocean Optics) dont le spectre d'émission est connu et s'étend de 350 nm à 1050 nm ce qui limite les mesures d'irradiance absolue à cette gamme spectrale. La mesure a été effectuée en plaçant le capteur au centre du panneau et à une distance de 14 cm, qui est la distance entre le panneau et la face incidente du photo-réacteur.

Le panneau de DEL a donc un spectre d'émission centré en 375 nm avec un signal distribué à 95% entre 368 et 388 nm. Sur cette plage spectrale, les propriétés radiatives des médias photo-catalytiques varient de moins de 10 % comme on peut le voir sur la **figure 2-14**. L'hypothèse peut donc être faite que l'irradiance et la VVLAER sont invariantes selon la longueur d'onde sur la plage spectrale couverte par les DEL. Ainsi, dans la partie modélisation (partie III), la source dans le modèle radiatif sera considérée comme monochromatique de longueur d'onde 375 nm.

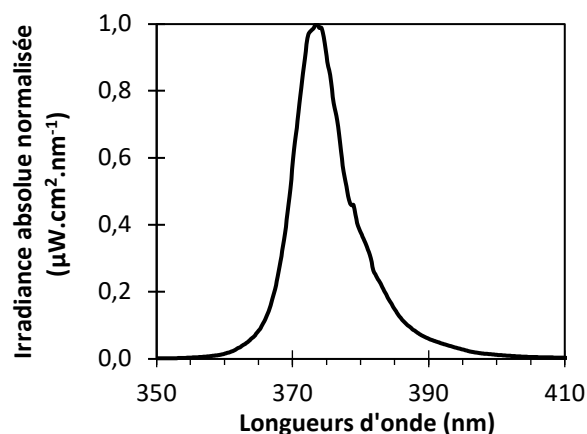


Figure 3-36 Photographie et spectre d'émission du panneau de DEL. Le spectre d'émission a été normalisé par rapport à la densité de flux incidente.

La densité de flux émise par le panneau est réglable via un logiciel de contrôle (easy stand alone) sur la plage de densité de flux de 0 à 110 W.m⁻². Pour définir la densité de flux émise par le panneau selon le positionnement du curseur de contrôle, une courbe d'étalonnage a été réalisée (**Figure 3-37**) en utilisant deux systèmes de mesure à disposition afin de conforter nos résultats.

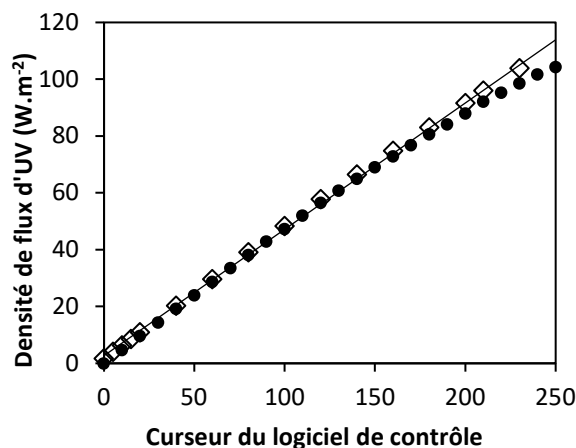


Figure 3-37 Étalonnage du panneau de DEL au capteur hémisphérique (●) et au capteur UV (◇). Mesure effectuée au centre de la face incidente à 14 cm du panneau. Régression linéaire de droite $y = 0,44x + 2,67$; $R^2 = 0,999$.

Le premier est le capteur hémisphérique précédemment présenté qui requiert d'être connecté à un spectrophotomètre et à un logiciel d'acquisition et le second, est un capteur UV relié à un boîtier d'acquisition (de chez Agralis avec un enregistreur de chez Apogee instruments ; gamme spectrale mesurée : 250 nm à 400 nm) qui affiche directement la valeur de la densité de flux reçue. Ce dernier est donc plus pratique pour utilisation quotidienne de contrôle du signal émis. Pour l'étalonnage et le contrôle de nos mesures, les deux capteurs ont été placés au centre et à la distance de travail de 14 cm. Ils affichent le même résultat sur notre gamme de travail en densité de flux (de 5 à 90 W.m⁻² au maximum). Cette distance panneau/photo-réacteur assure une densité de flux reçue sur le photo-réacteur homogène à $\pm 10\%$ comme illustré sur la cartographie en **Figure 3-38**. Cette cartographie a été effectuée par déplacement du capteur le long de la face incidente du photo-réacteur.

17	16,6	15,8
19,9	20,2	19,7
20,8	21	19,2
20,4	19,8	18,3
17,4	17,6	16

Figure 3-38 Cartographie de la densité de flux incidente sur le photo-réacteur en $W.m^{-2}$ pour un réglage du panneau à $20 W.m^{-2}$ selon la droite d'étalonnage présentée en **Figure 3-37**. La valeur moyenne est de $19 W.m^{-2}$ avec un écart-type de 10%. Les dimensions du panneau sont environ de 12 cm de largeur et 20 cm de hauteur.

Les cartographies ont été répétées pour plusieurs densités de flux incidentes mesurées au centre et ont confirmé une inhomogénéité maximum de 10 % de la densité de flux reçue sur l'ensemble du photo-réacteur par rapport à la valeur moyenne. Par la suite, lorsque nous mentionnons la densité de flux incidente, il s'agit de la valeur centrale.

Le logiciel easy stand alone permet également d'appliquer des consignes dynamiques de densité de flux par programmation, telles que des créneaux, des cycles, mais également des consignes représentatives de journées type réelles. Sur la **Figure 3-39**, sont illustrées quatre journées type que nous avons retenues à partir de données réelles de l'ensoleillement à Perpignan issues du site METEONORM. Ces journées sont représentatives de différentes conditions d'irradiation, saisonnières ou journalières. Des conditions moyennes ont d'abord été retenues, à savoir une journée qui est la moyenne des journées d'un mois d'hiver (mois de décembre) et une journée qui est la moyenne des journées d'un mois d'été (mois de juillet). Des consignes représentatives de l'influence des conditions météorologiques à l'échelle de la journée, ont également été programmées, telles qu'une journée bien ensoleillée du mois de décembre et une journée particulièrement nuageuse.

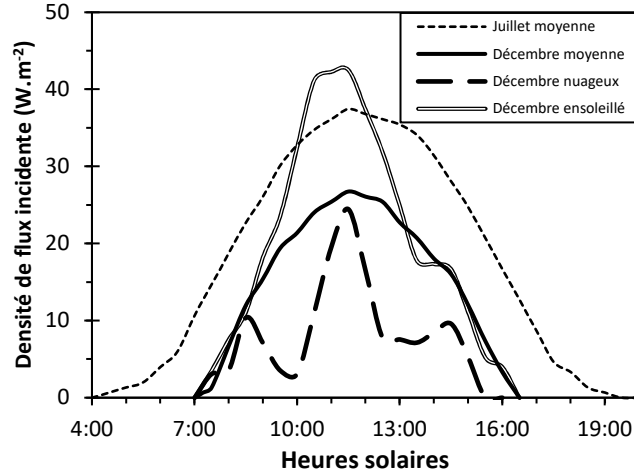


Figure 3-39 Consignes dynamiques d'irradiation représentatives de journées type.

Pour résumé, la source d'irradiation est considérée monochromatique de longueur d'onde d'émission de 375 nm et permet d'appliquer des consignes variables en densité de flux.

I.3 Montages expérimentaux de photo-dégradation

Les montages de photo-dégradation ont été conçus de manière à pouvoir fonctionner en mode batch ou continu. Dans les deux cas (Figure 3-40), les conditions de fonctionnement ont été pensées de manière à pouvoir considérer les montages comme des réacteurs parfaitement agités. Le respect de ces contraintes, associé à la volonté de tester le photocatalyseur sous la forme d'une suspension ou sous forme supportée, a imposé d'adapter le montage au type de média testé.

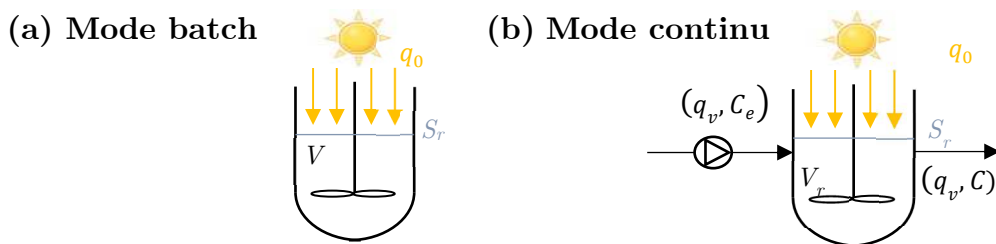


Figure 3-40 Illustration du mode batch (a) et du mode continu (b) de fonctionnement d'un réacteur parfaitement agité. q_0 : densité de flux incidente ; V_r : volume du photo-réacteur ; S_r : surface irradiée du photo-réacteur ; q_v : débit volumique ; C_e : concentration d'entrée ; C : concentration.

I.3.1 Photo-réacteur configuré pour la suspension

Le montage expérimental spécifique à la suspension est illustré en **Figure 3-41**. L'enjeu de ce montage est de permettre un fonctionnement en mode continu sans pertes du dioxyde de titane à la sortie du réacteur. L'objectif sous-jacent est de maintenir le media dans le montage, seule alternative pour envisager à terme un développement sur site d'un pilote à grande échelle travaillant en mode continu. La mise au point d'un système de séparation a fait l'objet de nombreux essais qui sont résumés dans un rapport technique en **annexe A**. Le fait de réutiliser constamment le média soulève également des interrogations sur son vieillissement comme il sera détaillé en section I.5.

Dans le cas d'un fonctionnement en mode continu, le réacteur comprend deux parties disposées en série : le photo-réacteur (et son système d'agitation) sur lequel est fixé le décanteur qui permet la séparation physique des particules de dioxyde de titane. Le réacteur est alimenté par le bas par une pompe péristaltique (Watson Marlow® 205U) qui permet de régler le débit d'entrée dans le système avec une plage de 0 à 10 mL.min⁻¹.

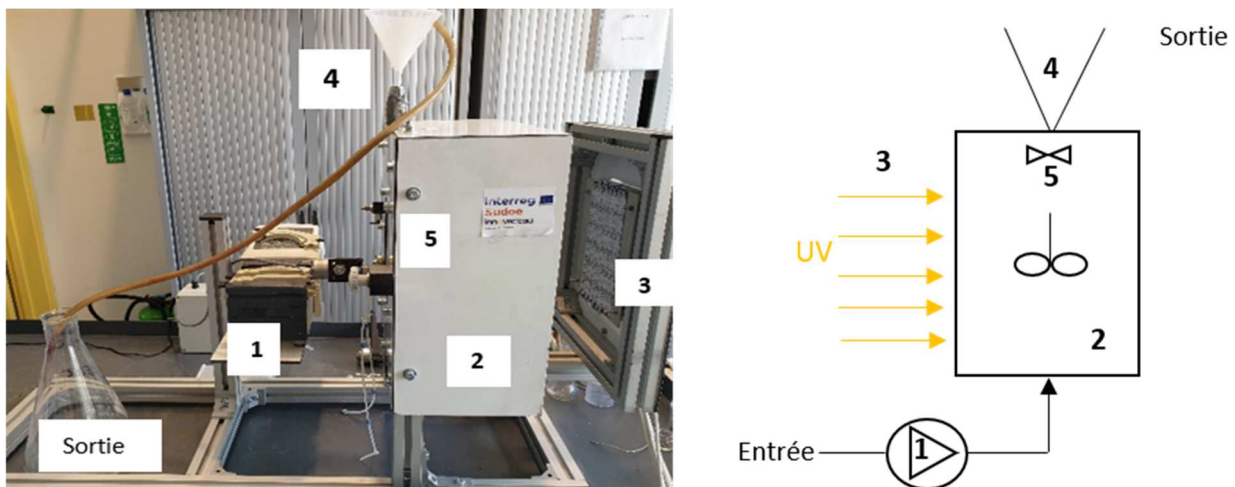


Figure 3-41 (a) Photographie et (b) schéma du réacteur dans le cas de la suspension. 1 : pompe péristaltique, 2 : enceinte opaque contenant le photo-réacteur et système d'agitation, 3 : panneau de DEL, 4 : décanteur, 5 : vanne de prélèvement.

Le photo-réacteur, illustré sur les **Figure 3-42** et 3-43, est un réacteur plan de 300 mL (15 cm de hauteur ; 10 cm de largeur et 2 cm de profondeur) positionné à la verticale et fixé dans une enceinte opaque contenant le panneau de DEL qui éclaire sa face avant. Sa structure est en inox et sa face incidente en PMMA de 7 mm d'épaisseur (dont les

caractéristiques sont détaillées en section III.2 du chapitre 2). C'est la partie du système contenant le dioxyde de titane en suspension soumis à irradiation, donc où se produit la réaction de photocatalyse. L'agitation est assurée par un barreau aimanté entraîné par un aimant tournant extérieur au réacteur (**Figure 3-42**).

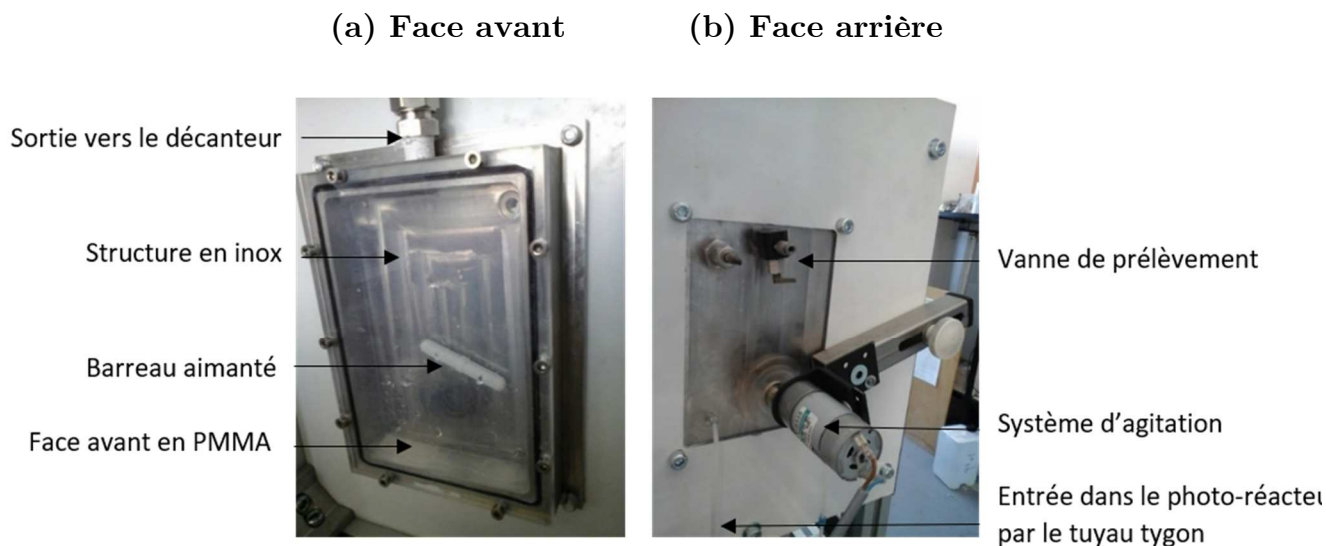


Figure 3-42 Photographies des faces avant (a) et arrière (b) du photo-réacteur vide et du système d'agitation : aimant tournant en face arrière du photo-réacteur et barreau aimanté dans le photo-réacteur.

La géométrie plane a été adoptée de manière à obtenir de manière naturelle une irradiation uniforme sur la totalité de la surface. Une géométrie cartésienne permet également de faciliter le traitement du couplage rayonnement - cinétique réactionnelle et tout particulièrement la résolution de l'équation de transfert radiatif. Cette géométrie est loin d'être une géométrie idéale pour obtenir un fonctionnement de type réacteur parfaitement agité. Néanmoins, le système d'agitation employé permet de travailler avec une concentration en photo-catalyseur qui apparaît comme homogène à l'échelle du réacteur. D'un point de vue hydrodynamique, comme démontré par les expériences préliminaires présentées par la suite, le photo-réacteur peut être assimilé à un réacteur parfaitement agité.

Le décanteur, illustré sur la **Figure 3-43**, d'une capacité de 50 mL, est placé en sortie du photo-réacteur. Sa fonction est d'assurer la décantation du media pour le maintenir dans le photo-réacteur. En pratique, et en raison des faibles débits testés, la très grande partie de la séparation se fait dès la sortie du photo-réacteur dans le tube qui sépare le réacteur du décanteur : la vitesse de fluide est suffisamment faible pour permettre aux particules présentes de décanter et de revenir vers le photo-réacteur. La solution de fluide sans la présence des

particules, quitte alors le décanteur par débordement via le tuyau d'évacuation (*Figure 3-43*). Ce dispositif nécessaire pour pouvoir tester un fonctionnement en réacteur ouvert génère un volume supplémentaire qui n'est pas préjudiciable dans l'exploitation des résultats expérimentaux. En effet, le prélèvement des échantillons s'effectuant par la vanne positionnée en face arrière (*Figure 3-41* n°5 ou *Figure 3-42*) du réacteur (et non pas en sortie de décanteur), le décanteur ne fait pas partie du volume réactionnel irradié.



Figure 3-43 Photographies du photo-réacteur en vue de face rempli de dioxyde de titane à 3 kg.m^{-3} et du décanteur avec le tuyau d'évacuation.

I.3.2 Photo-réacteur intégrant un matériau supporté

L'utilisation du média photo-catalytique sous la forme supportée permet de s'affranchir de la problématique de séparation du photo-catalyseur de l'effluent à traiter.

Le photo-catalyseur supporté a été présenté plus en détail en chapitre optique section II.1.2. Son épaisseur est de 16 mm au maximum, sa largeur de 5 cm et sa hauteur de 10 cm. Un support inerte a donc été réalisé par impression 3D (Roger Garcia, service CAO/DAO-PROMES) pour ajuster la zone d'écoulement de l'effluent à la zone occupée par la mousse dans le photo-réacteur (*Figure 3-44*).

La zone libre située en-dessous de la mousse (entrée de l'effluent) favorise une vitesse d'entrée uniforme sur toute la section d'écoulement. La zone située au-dessus de la mousse (sortie de l'effluent) contribue à homogénéiser la concentration par diffusion avant la sortie du réacteur.

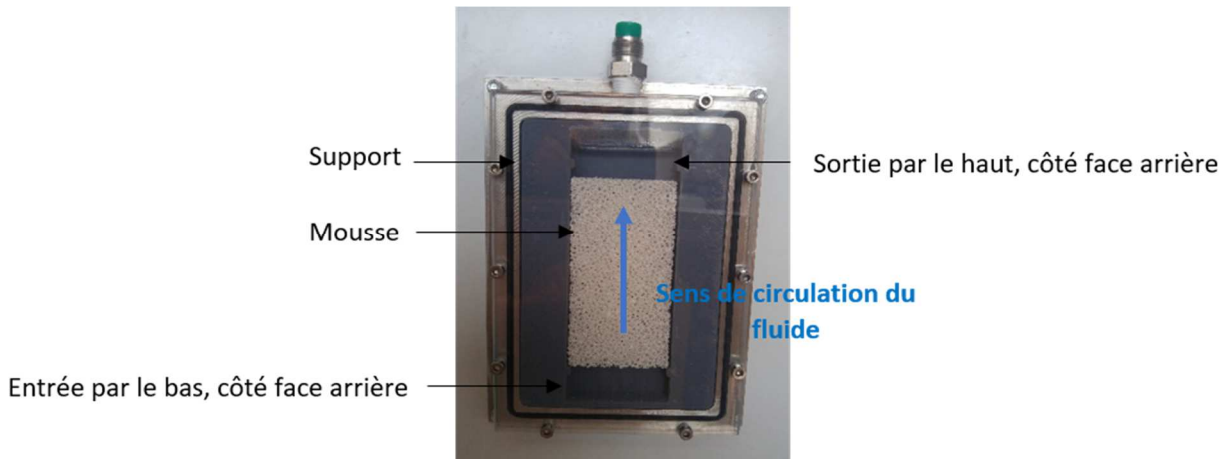


Figure 3-44 Photographie du photo-réacteur contenant le support et la mousse de 16mm et 20 PPI. Vue de face.

Afin de rendre le réacteur parfaitement agité, une boucle de recirculation est connectée en face arrière du photo-réacteur (**Figure 3-45**). Elle impose la recirculation en boucle fermée du fluide à fort débit grâce à une pompe péristaltique (débit d'environ 1 L.min⁻¹) et assure la circulation du fluide dans le média poreux. Des connexions sur la boucle de recirculation (n°5 pour l'entrée et 6 pour la sortie, **Figure 3-45**) permettent le fonctionnement en mode continu du réacteur dont le débit d'alimentation est contrôlé par une seconde pompe péristaltique aux faibles débits (la même que sur le montage de la suspension).

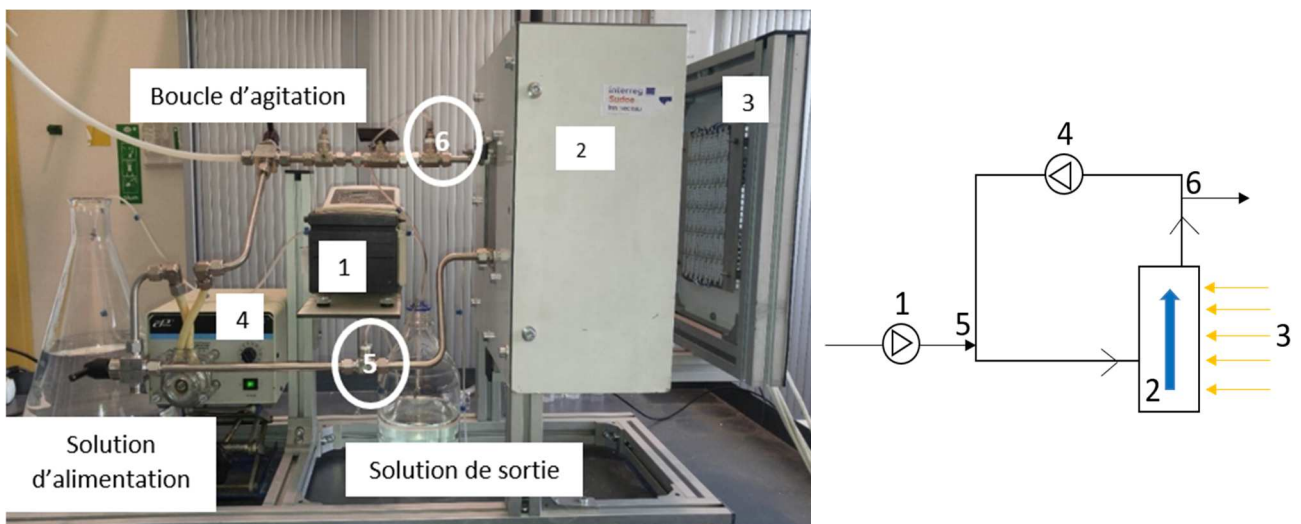


Figure 3-45 Photographie du réacteur dans le cas du dioxyde de titane supporté. 1 : Pompe péristaltique d'alimentation ; 2 : Enceinte opaque et photo-réacteur ; 3 : panneau de DEL ; 4 : Pompe péristaltique d'agitation ; 5 : connexion d'entrée ; 6 : connexion de sortie.

Le **tableau 3-15** (partie III.3) récapitule les caractéristiques des deux réacteurs.

I.4 Expériences préliminaires de caractérisation de l'écoulement

En absence d'irradiation, des expériences, dites de charge et de décharge des réacteurs, ont été effectuées pour vérifier et valider le caractère parfaitement agité des montages expérimentaux précédemment présentés. Pour les expériences de charges, le réacteur contient initialement de l'eau puis, à $t = 0$ min, un échelon de concentration en caféine est imposé à l'entrée. La concentration en sortie est mesurée jusqu'à l'atteinte du régime permanent caractérisé dans ce cas par des concentrations identiques en entrée et sortie de réacteur. Les expériences de décharge consistent à alimenter les réacteurs, contenant initialement une solution de caféine à une concentration donnée, par une solution d'eau jusqu'à atteindre à nouveau la convergence des concentrations d'entrée et de sortie (*ie* concentration de caféine de 0 mg.L^{-1}). Pour chacune des expériences, le média photo-catalytique (suspension ou supporté) était présent afin de caractériser l'écoulement en conditions d'utilisation.

Pour que ces essais soient validés, il a fallu préalablement vérifier que la caféine ne s'adsorbe pas sur les médias. Dans nos conditions expérimentales, à savoir une utilisation d'eau pure (de conductivité de $18 \text{ M}\Omega.\text{cm}$) et à température ambiante, aucune adsorption de la caféine sur le dioxyde de titane qu'il soit supporté ou en suspension, n'a été mesurée.

I.4.1 Modèle hydrodynamique

En l'absence de réaction chimique, dans le cas d'un fonctionnement en mode continu, le modèle hydrodynamique d'un RPA est défini ci-dessous dans le cas d'un fluide incompressible.

$$\frac{dV_{sol}C(t)}{dt} = q_v C_e - q_v C(t) \quad \text{Équation 3-39}$$

Où V_{sol} est le volume de solution qui circule dans le réacteur en m^3 ; q_v est le débit volumique d'alimentation (débit d'entrée égal au débit de sortie) en $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$; C_e est la concentration d'alimentation en $\text{kg}.\text{m}^{-3}$ et C est la concentration de sortie du réacteur en $\text{kg}.\text{m}^{-3}$ qui est également la concentration au sein du réacteur dans le cas d'un RPA.

Ce modèle est un bilan matière en polluant dans le réacteur. Le **terme de gauche** représente le terme d'accumulation du polluant dans le photo-réacteur, le **premier terme de droite** est le terme d'entrée dans le réacteur et le **second** de sortie du réacteur.

I.4.2 Cas du matériau en suspension

Lorsque le montage expérimental est configuré pour la suspension, les prélèvements pour connaître l'évolution de la concentration en caféine sont effectués au moyen d'une vanne située côté face arrière en haut du photo-réacteur avant la sortie vers le décanteur (**Figure 3-41**). La solution prélevée provient donc du photo-réacteur et, sous l'hypothèse qu'il est parfaitement agité, est représentative de l'évolution de la concentration en caféine en sortie de celui-ci.

Pour le remplissage, panneau éteint, le photo-réacteur contient initialement de l'eau et du dioxyde de titane à la concentration de travail de 2 kg.m^{-3} . À l'instant initial ($t = 0 \text{ min}$), le photo-réacteur est alimenté avec une solution de caféine à la concentration d'environ 10 mg.L^{-1} à un débit volumique de 10 mL.min^{-1} . La solution de caféine va alors progressivement remplacer l'eau présente dans le photo-réacteur. La sortie du montage se fait par débordement au niveau du décanteur comme expliqué précédemment. Une fois le régime permanent atteint, qui se caractérise dans les conditions de travail par une concentration de sortie égale à la concentration d'entrée (10 mg.L^{-1}), le photo-réacteur est alimenté en entrée avec une solution d'eau pure. La concentration en caféine dans le réacteur baisse progressivement jusqu'à atteindre une valeur égale à zéro.

Le volume du photo-réacteur, qui est occupé par la suspension (eau, caféine, dioxyde de titane) vaut 300 mL . À 2 kg.m^{-3} , qui est la concentration de travail en dioxyde de titane, la fraction volumique en dioxyde de titane est très faible, de $0,05 \%$, donc le volume de solution V_{sol} (eau, caféine) est confondu avec le volume du photo-réacteur (eau, caféine, dioxyde de titane) par la suite. Pour ce volume, le modèle RPA permet de représenter l'évolution de la concentration dans le photo-réacteur en l'absence de réaction chimique, comme illustré sur la **Figure 3-46** où les données calculées (d'après l'**Équation 3-39**) et expérimentales concordent.

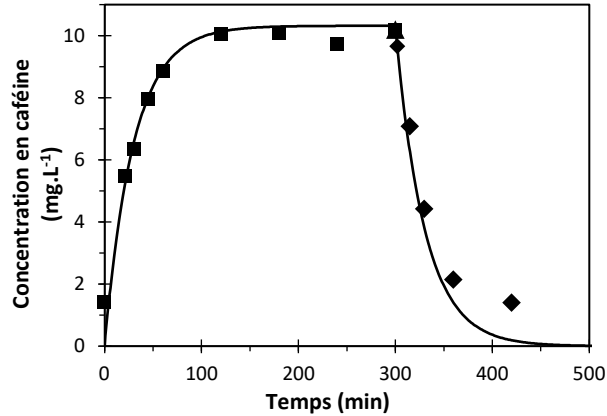


Figure 3-46 Points expérimentaux de charge (■) et décharge (◆) en caféine du photo-réacteur contenant du TiO_2 à 2 kg.m^{-3} pour un débit volumique d'entrée de 10 mL.min^{-1} . Traits pleins : valeurs modélisées. **Cas de la suspension.**

Le temps de séjour moyen est dans le cas d'un RPA égal au temps de passage, $\tau = \frac{V_{sol}}{q_v}$. Ce temps permet de prévoir le temps de charge ou de décharge. Il est établi que pour atteindre une concentration de sortie égale à 95% de la concentration d'entrée, il faut alimenter le montage durant 3τ (Villermaux, 1994). Dans les conditions de test ($V_{sol} = 300 \text{ mL}$, $q_v = 10 \text{ mL.min}^{-1}$), au moins 150 min sont nécessaires pour remplir le réacteur.

I.4.3 Cas du matériau supporté

La même démarche a été appliquée au cas du réacteur contenant le matériau supporté et adapté à ce dernier (**Figure 3-45**). Des expériences de charges et de décharges ont ainsi été effectuées pour différents débits volumiques et pour une concentration d'alimentation en caféine autour de 9 mg.L^{-1} . Pour ces expériences, la mousse de 20 PPI-16 mm était présente dans le réacteur.

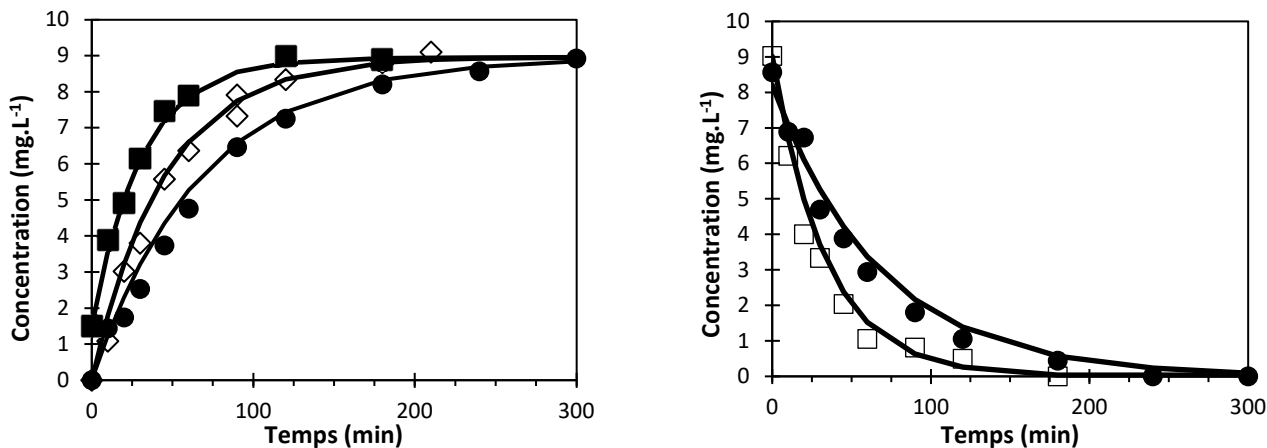


Figure 3-47 Charges et décharges du réacteur ouvert pour différents débits volumiques. En charge : $q_v = 4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (●) ; $q_v = 6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (◇) et $q_v = 8,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (■). En décharge : $q_v = 4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (●) et $q_v = 8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (□). Traits pleins : valeurs modélisées. **Cas du supporté.**

Davantage d'expériences ont été effectuées en raison d'une difficulté supplémentaire pour la mesure expérimentale du volume de solution circulant dans le réacteur, difficulté liée à l'ajout de la boucle de recirculation. Le volume total de solution (eau + caféine) circulant dans le réacteur est mesuré à environ 270 mL. En appliquant l'**Équation 3-39** à ce volume de solution, on constate que les données calculées et expérimentales concordent pour l'ensemble des expériences de charge et décharge effectuées. L'ajout de la boucle de recirculation à fort débit permet de considérer que l'ensemble du montage se comporte comme un réacteur parfaitement agité et donc que la concentration en caféine y est uniforme.

Les réacteurs mis au point pour les deux matériaux photo-catalytiques, sont donc bien des réacteurs parfaitement agités d'un point de vue hydrodynamique.

I.5 Réutilisations successives des médias et protocoles opératoires

L'encrassement ou le vieillissement éventuel du catalyseur est une question relativement peu abordée dans les articles scientifiques. Dans le cas d'un effluent complexe, tel qu'en sortie de station d'épuration, des espèces présentes peuvent inhiber le photo-catalyseur selon plusieurs mécanismes. Soit en s'adsorbant sur celui-ci, soit en atténuant la lumière ou encore en agissant comme des pièges de charges (Lado Ribeiro et al., 2019). Si notre cas se limite à celui d'un seul polluant dans de l'eau pure, la présence de sous-produits

de dégradation de la molécule mère sont également susceptibles de conduire à une forme de vieillissement, de modification dans le temps des performances du photo-catalyseur (Fernández-Ibáñez et al., 2003; Lhomme et al., 2008; Salaeh et al., 2017). Ce vieillissement est susceptible de différer entre un système fermé et un système ouvert. Dans le dernier cas, à la différence d'un système fermé, l'effluent au sein du système se renouvelle en fonction du temps de séjour moyen, caractéristique du réacteur ouvert. De manière générique, la cinétique de photo-dégradation est dépendante des caractéristiques du catalyseur qui peuvent évoluer au cours du traitement ou des cycles de traitement. Cette section est ainsi dédiée à tester la répétabilité de nos mesures face à un vieillissement possible du photo-catalyseur lié aux sous-produits de la caféine.

Au préalable, il a été vérifié que dans les conditions d'éclairement par le panneau de DEL ou la lampe UV utilisée pour les tests préliminaires en béchers présentés par la suite, la dégradation par photolyse de la caféine ne se produit pas. Dans la littérature aucune photolyse en conditions maîtrisées n'a été relevée non plus au-delà de 350 nm (Arfanis et al., 2017; Marques et al., 2013).

I.5.1 Cas de la suspension

Dans un premier temps, des expériences préliminaires ont été effectués en bécher pour déterminer l'influence des sous-produits sur le photo-catalyseur et ainsi définir un nombre de réutilisations successives du photo-catalyseur pour lequel celui-ci conserve ses propriétés originelles. Ces expériences ont permis de définir un protocole opératoire de réutilisation du média lors des expériences réalisées avec le réacteur quel que soit son mode de fonctionnement, batch ou continu.

I.5.1.1 Expériences préliminaires en bécher

Deux protocoles différents ont été mis en place pour détecter un vieillissement éventuel. Ces protocoles ont été inspirés des travaux des auteurs Fernandez-Ibanez et al. (Fernández-Ibáñez et al., 2003). Le premier consiste à réutiliser le dioxyde de titane sur plusieurs expériences successives en vidangeant l'eau traitée à la fin de chaque cycle de dégradation et de répéter la même expérience avec une nouvelle solution de caféine. Le second consiste à réutiliser successivement le catalyseur sans remplacer la solution de caféine traitée mais en se remplaçant à la même condition initiale en caféine pour chaque nouveau cycle.

Ces expériences ont été réalisées en béccher de 200 mL placés sur des agitateurs magnétiques. La concentration en TiO_2 est fixée 2 kg.m^{-3} . La concentration initiale en caféine de chaque expérience est de $10 \text{ mg/L} \pm 1 \text{ mg/L}$. Les bécchers sont irradiés pendant une heure par une lampe UV émettant à 365 nm majoritairement et produisant une densité de flux d'environ 40 W.m^{-2} en surface des bécchers.

Pour le premier protocole, à l'issu d'une expérience de photo-dégradation, le TiO_2 est laissé décanté et la solution traitée est vidangée. 200 mL de solution de caféine sont reversés, et l'expérience est renouvelée. Six prélèvements de 1 à 2 mL chacun sont effectués par expérience (toutes les 10 minutes). La totalité du volume prélevé est d'environ 10 mL à l'issu d'une expérience (soit 5 % du volume total) ce qui est considéré comme négligeable. Lors des prélèvements le système d'agitation est arrêté pour laisser décanter catalyseur et ne prélever que la solution ce qui est très rapide (quelques secondes). Sur la **Figure 3-48**, les résultats montrent que les cycles et les mesures associés sont reproductibles. La cinétique photocatalytique reste inchangée après six réutilisations successives malgré l'incohérence de quelques points expérimentaux pour l'expérience 2.

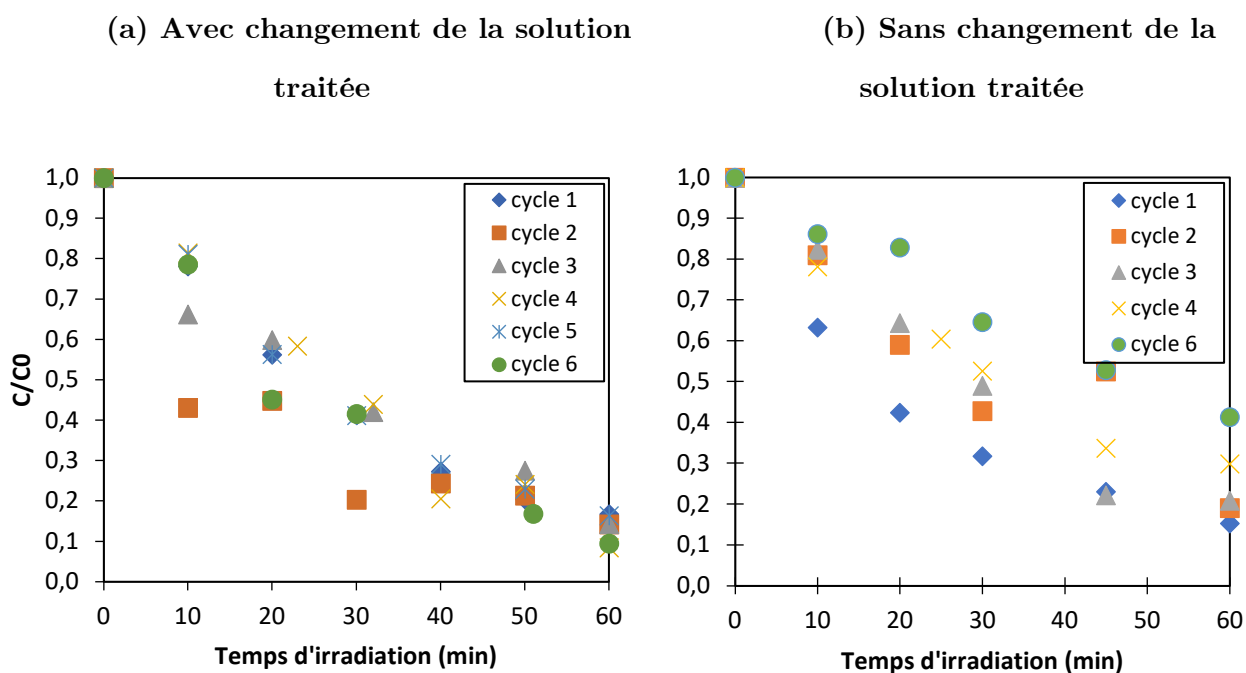


Figure 3-48 Réutilisations successives du photo-catalyseur selon deux protocoles avec (a) et sans (b) changement de la solution traitée. Expériences réalisées en béccher. $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$. Catalyseur en suspension, $C_{cat} = 2 \text{ kg.m}^{-3}$.

Pour le second protocole, à l'issue d'une expérience de photo-dégradation, une solution très concentrée de caféine est injectée à la solution traitée afin de revenir à une concentration initiale de 10 mg.L⁻¹ dans le bécher. Le volume ajouté correspond à la somme des volumes prélevés (10 mL) de manière à maintenir le volume global constant et l'influence du prélèvement négligeable.

Comme cela est illustré sur la **Figure 3-48**, la cinétique évolue progressivement à chaque cycle et est ralentie de manière significative après quelques cycles. Par exemple, au bout de 30 min, l'abattement est réduit de moitié entre le cycle 1 (70%) et le cycle 6 (35%).

Lors du premier protocole, le TiO₂ n'a pas perdu en efficacité photo-catalytique au contraire du 2nd protocole pour lequel la solution traitée n'est pas renouvelée. Ces observations permettent de conclure que la présence des sous-produits issus de la photo-dégradation de la caféine formés au fur et à mesure des cycles, diminuent l'efficacité du photo-catalyseur s'ils restent présents en solution. Une compétition en solution entre les sous-produits qui s'accumulent et la molécule de caféine a donc lieu. En revanche, lorsque la solution traitée est évacuée, l'efficacité n'est pas impactée sur les 6 cycles effectués ce qui laisse à penser que si l'adsorption des sous-produits a eu lieu en partie sur le photo-catalyseur, celle-ci n'a pas conduit à son altération. Les auteurs de l'étude (Fernández-Ibáñez et al., 2003) ayant inspirée ces protocoles, ont également observé que la réutilisation de l'eau traitée conduisait à diminuer l'activité photo-catalytique au cours des cycles, au contraire de son évacuation. Dans leur cas, le photo-catalyseur était le degussa P25 et le polluant la tétra-chloro-éthylène dans une matrice d'eau. La perte d'activité photo-catalytique au cours de cycles en réutilisant l'eau traitée a été attribuée à la génération d'ions chlorure lors du mécanisme de photo-dégradation du polluant. D'autres auteurs ont quant à eux montré une utilisation du photo-catalyseur degussa sur plusieurs jours en système ouvert sans noter une perte de l'activité photo-catalytique (T. E. Doll and Frimmel, 2005). Les polluants étudiés étaient l'ioméprol, l'acide clofibrique et la carbamazépine dans une matrice d'eau pure.

Ainsi selon les cinétiques propres à chaque sous-produit, corrélées au temps de passage de la solution à traiter pour un système ouvert ou au temps d'éclairement pour un système fermé, la cinétique de dégradation de la molécule d'intérêt peut être ralentie par une compétition avec les sous-produits en solution. Dans le cas des réacteurs en mode continu, les temps de passages varient de 30 min à 300 min selon le débit volumique imposé, et il serait

intéressant de pouvoir les corrélés aux temps de réaction des sous-produits. Mais il s'agit d'une étude complexe qui requiert la connaissance et la quantification des sous-produits.

Pour résumé, le premier protocole a montré que le TiO_2 peut être réutilisé jusqu'à 6 fois sans qu'il n'y ait d'altération mesurable de la vitesse de dégradation si la solution traitée est évacuée. Il sera donc retenu pour la suite des travaux.

1.5.1.2 Reproductibilité du protocole en réacteur

En pratique, une campagne d'expérience de photo-dégradation représente plusieurs expériences successives de photo-dégradation pour lesquelles le photo-catalyseur n'est pas renouvelé. Une expérience de photo-dégradation consiste à appliquer une consigne de densité de flux sur une certaine durée (de l'ordre de la journée) pour observer le niveau d'abattement du polluant dans le réacteur. Le photo-catalyseur est donc utilisé successivement sur des temps longs lors d'une campagne. Pour la suspension, des expériences de reproductibilité ont été réalisées à l'issue d'une campagne (même TiO_2) ou sur deux campagnes différentes (TiO_2 renouvelé) en réacteur fermé dans un premier temps, puis en réacteur ouvert, afin de vérifier les constats précédents en conditions d'étude.

En réacteur fermé, une campagne d'expériences de photo-dégradation dure entre une et deux semaines avec une expérience de photo-dégradation par jour. À l'issue d'une expérience, l'agitation est arrêtée afin de laisser le dioxyde de titane décanter dans la partie basse du photo-réacteur ce qui est rapide (quelques minutes). La solution traitée est ensuite vidangée puis remplacée par une solution à la concentration initiale désirée. Lors des prélèvements en solution de polluant (de 1 à 2 mL), une faible quantité en TiO_2 est perdue, c'est pourquoi un ajustement de la quantité perdue (qui représente environ 10% de la quantité initiale en TiO_2 dans le réacteur) est effectué entre chaque nouvelle expérience.

Deux expériences de reproductibilité ont été réalisées (**Figure 3-49**). La première a consisté à répéter une même expérience de photo-dégradation entre le début et la fin d'une campagne (cas (a)) et la seconde à répéter une même expérience entre deux campagnes différentes (entre les deux le photo-catalyseur a donc été renouvelé) (cas (b)). Lors du cas (a), on observe que la cinétique de photo-dégradation est inchangée entre le début et la fin de campagne. Lorsque la reproductibilité a été testée sur une autre campagne (cas (b)), le résultat est similaire. Ces tests confirment ainsi qu'en réacteur fermé la cinétique de photo-dégradation

n'évolue pas après de nombreuses réutilisations successives du photo-catalyseur et reste identique d'une campagne à l'autre pour le protocole défini.

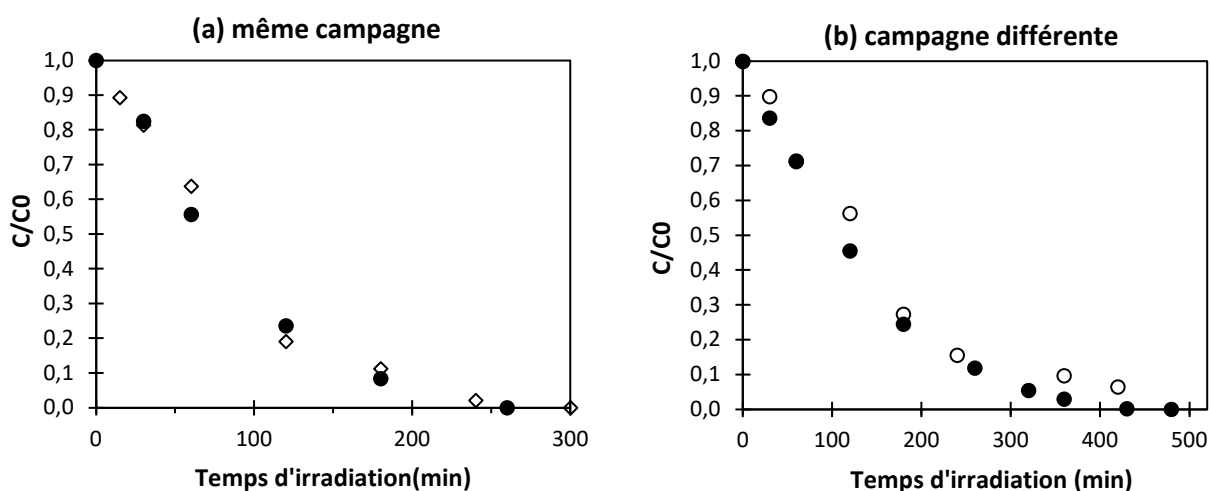


Figure 3-49 Test de la reproductibilité du protocole opératoire en mode batch. (a) Expériences identiques effectuées en début et fin d'une même campagne à 20 W.m^{-2} (b) Expériences identiques effectuées sur deux campagnes différentes (donc des lots de TiO_2 différents) à 10 W.m^{-2} . $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$. Catalyseur en suspension à 2 kg.m^{-3} .

En ce qui concerne le fonctionnement en mode continu, rappelons que le décanteur permet de maintenir le TiO_2 dans le photo-réacteur. Une expérience en mode continu comprend les phases suivantes : la mise en régime permanent de charge du réacteur pendant au moins 3τ (sans lumière) ; l'allumage du panneau de DEL jusqu'à l'atteinte du régime permanent de dégradation et, en dernière étape, la décharge du réacteur a lieu en l'alimentant avec de l'eau et en laissant les UV allumés et ce pendant 2h. Cette dernière étape fait office de « rinçage » du réacteur pour évacuer complètement la solution traitée avant de reconduire une nouvelle expérience. Une campagne représente plusieurs expériences de photo-dégradation réalisées sous différentes conditions d'irradiation, lors desquelles le photo-catalyseur reste inchangé.

La reproductibilité des expériences en mode continu d'un jour à l'autre a été vérifiée (lors de l'application des mêmes consignes sur deux expériences successives). En revanche, sur des temps plus longs, d'une semaine à l'autre, cela n'a pas été le cas. C'est pourquoi nous avons opté pour un renouvellement du TiO_2 chaque semaine dans le cas d'un fonctionnement du réacteur en mode continu. Cette non-reproductibilité à l'échelle de la semaine peut être expliquée par la formation d'agrégats de TiO_2 de plus en plus marqué au fil des jours. Ce constat visuel avait été établi en réacteur fermé mais en réacteur ouvert, les temps de

manipulation sont beaucoup plus longs ce qui intensifie ce phénomène. Ainsi, au cours du temps, la distribution de taille du TiO_2 dans le réacteur est susceptible de subir des modifications, ce qui influence son efficacité photo-catalytique. De plus, on peut également supposer que des pertes en photo-catalyseur, par le décanteur, des particules les plus fines sont un facteur qui peut également influencer sur le très long terme les performances du procédé. Cette perte est en revanche difficilement quantifiable.

I.5.2 Cas du matériau supporté

La même mousse a été utilisée durant la totalité des campagnes de mesures réalisées sur ce type de média, celle de 20 PPI-16mm. Les tests de reproductibilité menés de manière répétée dans le cas du mode continu, ont démontré une remarquable stabilité de cette mise en forme. À titre d'exemple, la **Figure 3-50** illustre la similitude des points expérimentaux de deux expérimentations de dégradation de la caféine réalisées dans des conditions identiques à un mois d'intervalle. L'allure générale des courbes sera davantage commentée en partie II.

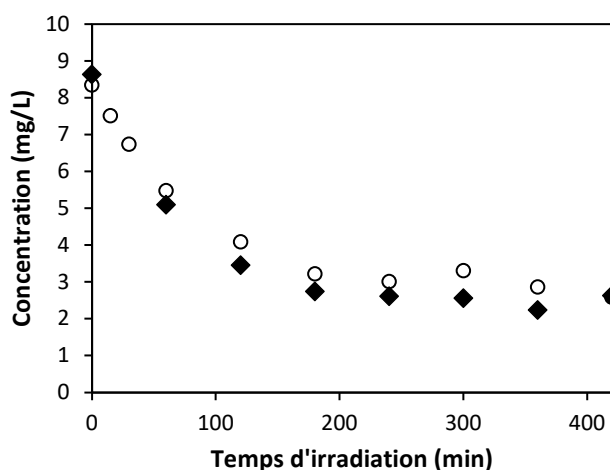


Figure 3-50 *Reproductibilité entre deux expériences en mode continu séparées d'un mois d'intervalle. $q_v = 2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; $q_0 = 40 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1}$ et $C_0 \cong 8,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Catalyseur : mousse 16 mm - 20 PPI.*

D'un point de vue technique, les différentes expériences menées ont montré une plus grande facilité d'utilisation d'un média supporté. Contrairement à la suspension, il ne requiert pas de méthode de séparation ce qui est loin d'être anecdotique. De plus, il s'est avéré garder la même efficacité photo-catalytique au cours du temps dans le cas de notre effluent (eau pure, caféine).

La suspension quant à elle, requiert de veiller à sa répartition homogène dans le réacteur et d'éviter la formation d'agrégats afin d'optimiser les transferts de masse et de lumière. Dans des conditions de pH variable, comme c'est le cas en effluents réels, cela peut s'avérer plus complexe. Pour nos expériences en réacteur ouvert, nous avons donc établi qu'il fallait la renouveler à l'issue d'une semaine d'expérimentations.

II Résultats expérimentaux : fonctionnement et performances des réacteurs en mode continu

Des campagnes d'expériences de photo-dégradation de la caféine en mode continu ont été effectuées pour les deux mises en forme en faisant varier les conditions opératoires des deux réacteurs. Ces campagnes ont essentiellement consisté, pour une concentration d'alimentation en caféine autour de 10 mg.L^{-1} et un débit volumique fixe, à caractériser l'influence de la densité de flux incidente, soit en appliquant des consignes fixes, soit en appliquant des consignes variables représentatives de densités de flux solaires réelles. Dans ce dernier cas, l'objectif de telles campagnes est de connaître les réponses et les performances des réacteurs ouverts sous sollicitations dynamiques de traitement dans des conditions similaires à des expérimentations sous rayonnement solaire naturel. Cette partie est consacrée à la présentation et à l'exploitation de ces résultats expérimentaux. C'est sur la base de ces résultats que sera effectuée dans un second temps, la validation des modèles de réacteurs dont le but est, par la suite, la prédiction des capacités de traitement des réacteurs ou encore l'extrapolation à plus grande échelle.

II.1 Application de conditions d'irradiation constante

Pour les deux médias photo-catalytiques, des expériences préliminaires ont été effectuées sous conditions d'irradiation constante. Celles-ci permettent d'appréhender de façon simple la réponse des réacteurs et de quantifier, par un bilan matière direct, leurs capacités de traitement une fois le régime permanent atteint. Les consignes appliquées en termes de densité de flux incidente se situent entre 0 et 50 W.m^{-2} , ce qui est une plage représentative des densités de flux d'UV solaires. Différents débits volumiques d'entrée ont également été appliqués, dans une plage comprise entre 0 et 10 mL.min^{-1} (fixée par la pompe d'alimentation) ce qui correspond à des temps de passage variant de 30 à 300 minutes environ quel que soit

le montage expérimental (pour rappel, ceux-ci ont des volumes de solution proches). La concentration en TiO_2 est de 2 kg.m^{-3} et la mousse utilisée est celle de 20 PPI - 16 mm pour l'ensemble des expériences présentées.

Pour chaque expérience (**Figure 3-51** et **3-52**), on observe tout d'abord un régime transitoire durant lequel la concentration en caféine chute, puis un régime permanent pour lequel la concentration se stabilise. Ces deux régimes sont caractéristiques du fonctionnement en réacteur ouvert dont les conditions opératoires conditionnent le niveau d'abattement. Celui-ci est donné par le rapport entre, la différence de concentrations entre l'alimentation et le régime permanent, et la concentration d'alimentation.

Pour un débit volumique fixe, le taux d'abattement est d'autant plus marqué que la densité de flux appliquée est importante. Ce résultat attendu est en accord avec la littérature (Malato et al., 2009) qui montre la dépendance du taux d'abattement à la densité de flux. En effet, plus l'apport de photons est important, plus la quantité de radicaux produits est importante. Par exemple, dans le cas de la suspension, pour $q_v = 5,5 \text{ mL.min}^{-1}$, il passe de 22% à 33% pour une densité de flux qui a doublé (de 8 à 20 W.m^{-2}). De manière similaire, la capacité de traitement, directement corrélé avec le taux d'abattement à débit constant, augmente avec le niveau d'irradiation. En reprenant l'exemple précédent, elle est de $1,7 \cdot 10^{-10} \text{ kg.s}^{-1}$ à 8 W.m^{-2} contre $2,82 \cdot 10^{-10} \text{ kg.s}^{-1}$ à $20 \text{ W}_{\text{UV}} \cdot \text{m}^{-2}$ pour la suspension.

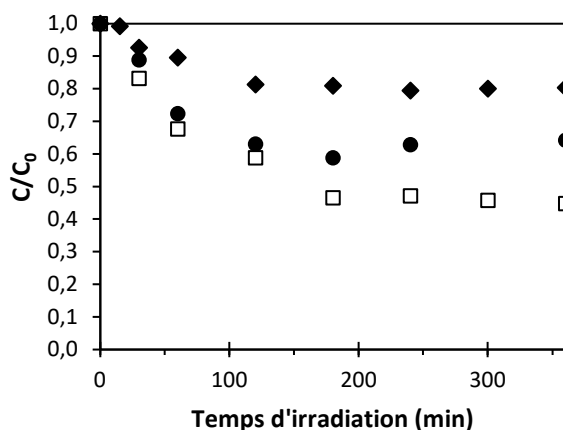
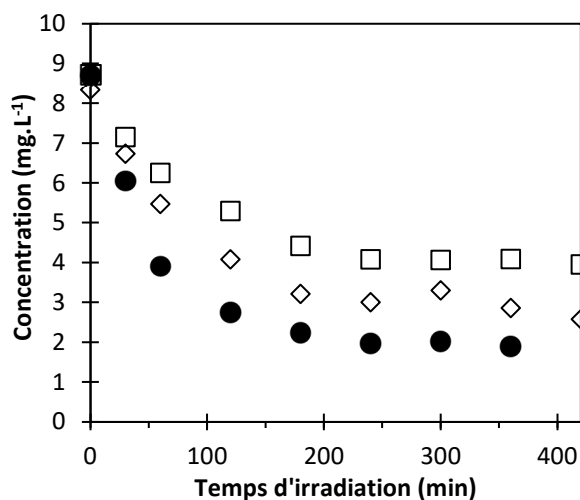


Figure 3-51 Évolution de la concentration normalisée en caféine au cours du temps en réacteur ouvert en faisant varier la densité de flux incidente pour $q_v = 5,5 \text{ mL.min}^{-1}$: $q_0 = 8 \text{ W.m}^{-2}$ (◆) et 20 W.m^{-2} (●) ; ou le débit volumique pour $q_0 = 20 \text{ W.m}^{-2}$: $q_v = 2,9 \text{ mL.min}^{-1}$ (□). $C_e \approx 10 \text{ mg.L}^{-1}$. Catalyseur : **suspension à 2 kg.m^{-3}** .

(a) Variation de la densité de flux incidente



(b) Variation du débit volumique

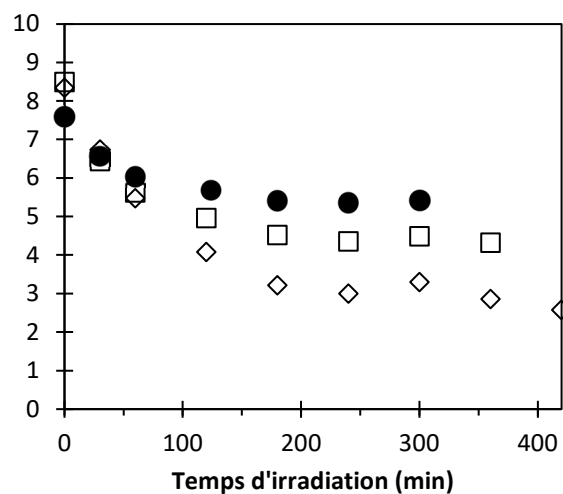


Figure 3-52 Évolution de la concentration en caféine au cours du temps en réacteur ouvert en faisant varier la densité de flux incidente : (a) $q_0 = 20 \text{ W.m}^{-2}$ (□) 40 W.m^{-2} (◇) et 60 W.m^{-2} (●) pour $q_v = 2 \text{ mL.min}^{-1}$ ou le débit volumique : (b) $q_v = 6 \text{ mL.min}^{-1}$ (●) ; $q_v = 4 \text{ mL.min}^{-1}$ (□) et $q_v = 2 \text{ mL.min}^{-1}$ (◇) pour $q_0 = 40 \text{ W.m}^{-2}$. $C_e \approx 10 \text{ mg.L}^{-1}$. Catalyseur : mousse 16 mm-20 PPI.

Pour une consigne d'irradiation fixe, le taux d'abattement diminue avec l'augmentation du débit. Le temps de séjour étant inversement proportionnel au débit, pour des débits importants, le temps d'irradiation de la solution (et donc des molécules de caféine) diminue. Cela se traduit par une chute du niveau d'abattement mais conduit à une augmentation de la quantité de matière traitée *ie* de la capacité de traitement instantanée. Par exemple, dans le cas de la mousse à 40 W.m^{-2} , pour $q_v = 2 \text{ mL.min}^{-1}$ elle est de $1,94.10^{-10} \text{ kg.s}^{-1}$ contre $2,97.10^{-10} \text{ kg.s}^{-1}$ pour $q_v = 4 \text{ mL.min}^{-1}$.

Ces résultats caractéristiques du fonctionnement d'un réacteur ouvert montrent donc que la capacité de traitement du photo-réacteur quel que soit le média employé, augmente donc avec le débit volumique ou la densité de flux appliqué.

Notons que les deux réacteurs ne développent pas les mêmes capacités de traitement selon le média utilisé mais qu'il est difficile de les comparer car des conditions opératoires différentes ont été appliquées. La modélisation en section III des réacteurs permettra d'établir une comparaison et de définir l'efficacité photo-catalytique à l'échelle des médias.

II.2 Application de conditions d'irradiation variable

Des consignes de traitement dynamiques représentatives de l'ensoleillement UV à Perpignan, ont été appliquées pour les deux mises en forme de photo-catalyseur. Quatre types de consignes ont été appliqués, représentatives des fluctuations saisonnières (été, hiver) ou journalières (journée nuageuse, journée ensoleillée). Elles ont précédemment été illustrées sur la **Figure 3-39**.

Des journées moyennes des mois de décembre et de juillet ont été appliquées en premier lieu. Elles correspondent à l'ensoleillement journalier moyen obtenu à partir de l'ensemble des journées enregistrées sur le mois considéré. En décembre, les densités de flux incidentes sont plus faibles que celles de juillet avec un maximum à 25 W.m^{-2} contre 35 W.m^{-2} . La période d'ensoleillement est plus faible, de 9h contre presque 16h en juillet. Par conséquent, la quantité d'énergie reçue accumulée est quasiment deux fois plus faible en décembre (1032 kJ.m^{-2}) qu'en juillet (547 kJ.m^{-2}). Nous avons également sélectionné des journées représentatives de conditions météorologiques particulières à savoir une journée très ensoleillée de décembre avec un maximum à 43 W.m^{-2} et une quantité d'énergie incidente accumulée de 700 kJ.m^{-2} environ ; et une journée nuageuse de décembre avec des densités de flux incidentes plus faibles qu'en moyenne et fluctuantes comme c'est le cas lors de passages nuageux (267 kJ.m^{-2}). La quantité d'énergie incidente accumulée lors de la journée ensoleillée de décembre est plus importante que lors d'une journée moyenne de décembre. Par contraste, celle lors de la journée nuageuse est plus de deux fois plus faible que lors de la journée moyenne de décembre.

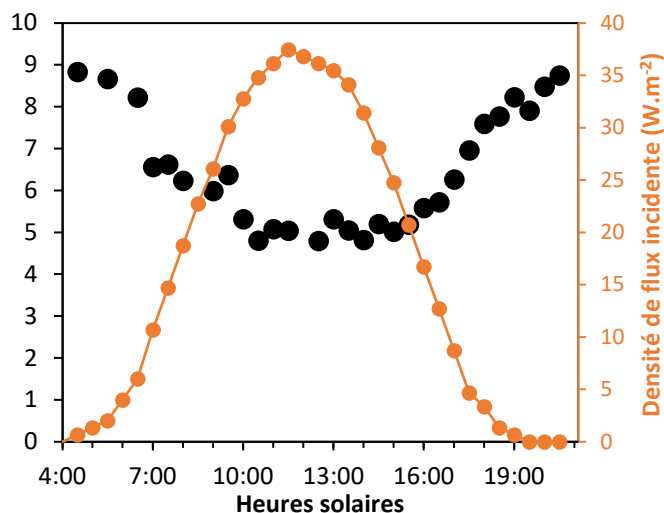
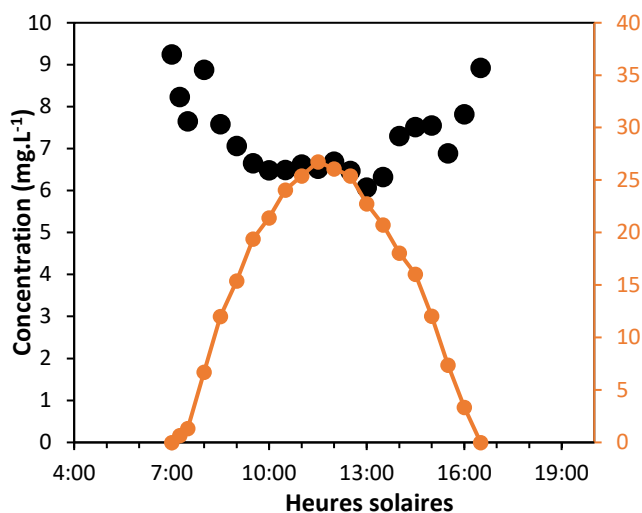
Les autres conditions opératoires maintenues constantes lors des expérimentations, sont les suivantes : une concentration d'alimentation autour de 9 mg.L^{-1} et un débit volumique autour de 5 mL.min^{-1} .

Prenons comme exemple la réponse du photo-réacteur dans le cas de la suspension au cours d'une journée moyenne représentative du mois de juillet (cas (b) **Figure 3-53**). Dès qu'il y a irradiation matinale et même si la densité de flux est très faible (inférieure à 5 W.m^{-2} sur 3 h), la concentration en caféine en sortie de réacteur diminue lentement en début de journée. La décroissance devient significative au cours de la journée avec l'augmentation de la densité de flux durant les premières heures pour atteindre un minimum en milieu de journée. On observe un léger décalage entre le maximum en densité de flux qui intervient à

midi-solaire et le minimum en concentration. Ceci s'explique par l'inertie sur la réponse en concentration à la sortie du système qui est due au temps de séjour moyen. De manière symétrique, lorsque la densité de flux diminue au cours des heures de l'après-midi, la concentration en caféine remonte pour retrouver son niveau initial en fin de journée lorsque le flux reçu par la surface du réacteur devient nul.

(a) Journée moyenne d'hiver

(b) Journée moyenne d'été



(c) Journée nuageuse d'hiver

(d) Journée ensoleillée d'hiver

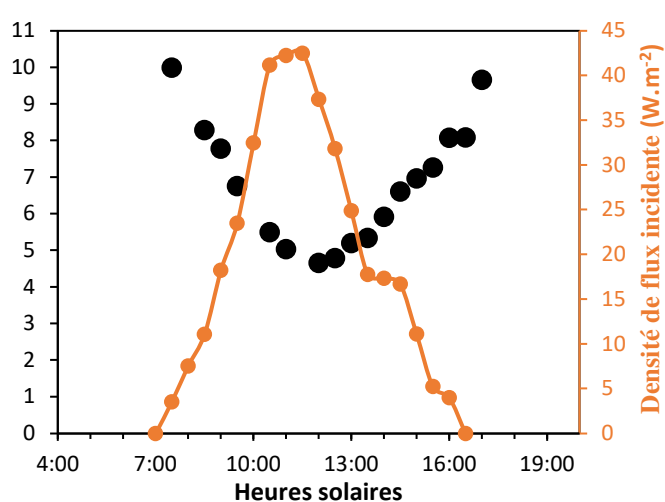
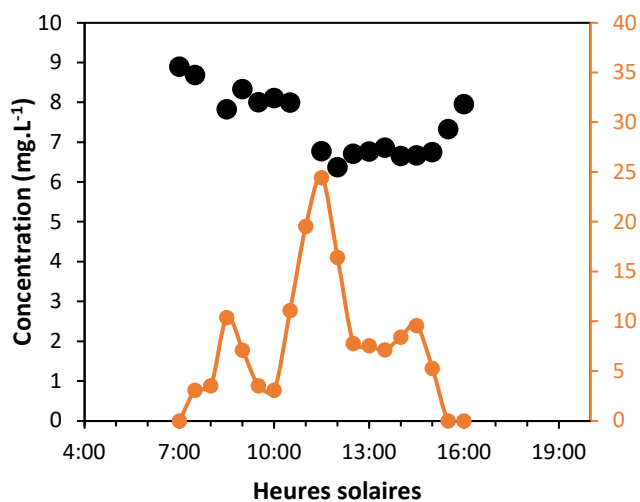


Figure 3-53 Évolution de la concentration en caféine au cours du temps en réacteur ouvert pour des densités de flux incidentes variables avec $q_v \approx 5,5 \text{ mL.min}^{-1}$ et $C_e \approx 9 \text{ mg.L}^{-1}$. (a) Journée type de décembre (b) Journée type de juillet (c) Journée nuageuse de décembre (d) Journée ensoleillée de décembre. Catalyseur : suspension à 2 kg.m^{-3} .

Dans le cas d'une journée avec de fortes perturbations de l'ensoleillement (cas (c) **Figure 3-53**), le niveau d'irradiation reçu reste assez faible en raison d'un ciel voilé. Par exemple, au midi-solaire la densité de flux est de 24 W.m^{-2} contre 43 W.m^{-2} lors de la journée complètement ensoleillée. On observe que la concentration chute en début de journée lorsque le niveau d'irradiation augmente. En revanche, dès lors que le ciel s'assombrit davantage en raison d'un passage nuageux, se traduisant par une chute de l'irradiation, comme par exemple entre 9h30 et 11h30, une légère remontée de la concentration est observée. Puis, lorsque le passage nuageux s'estompe entraînant une augmentation du niveau d'irradiation, la concentration chute de nouveau. Et ce de façon assez marquée vers midi-solaire où l'irradiation est assez élevée. Dans l'après-midi, le niveau d'irradiation diminue naturellement et un autre passage nuageux se produit ce qui entraîne une remontée de la concentration, qui au fur et à mesure que l'heure avance, retourne à son état initial.

Ainsi, il apparaît clairement que le photo-réacteur est très sensible aux fluctuations des conditions d'irradiation en répondant rapidement et relativement aux modifications de densité de flux incidentes appliquées. Les réponses observées sont donc très caractéristiques des conditions d'ensoleillement, de la durée des journées et des niveaux d'irradiations appliquées.

Sur la **Figure 3-54**, sont reportés les résultats obtenus pour le média supporté. Les quatre conditions d'ensoleillement ont également été appliquées. Les réponses du réacteur du média supporté aux sollicitations dynamiques sont très similaires avec les mêmes tendances observées.

Afin de cerner plus clairement la différence de réponse des deux réacteurs selon les quantités d'énergie reçue au cours des différentes journées, les capacités de traitement journalières et les efficacités de traitement ont été calculées pour chaque consigne d'irradiation. La capacité de traitement est définie en **Équation 3-40**. Elle représente la quantité de caféine dégradée à l'issue de la journée.

$$\eta = q_v \int_{t_i}^{t_f} (C_e - C(t)) dt \quad \text{Équation 3-40}$$

Où η est la capacité de traitement en kg sur l'intervalle $(t_f - t_i)$; C_e est la concentration d'alimentation du réacteur en kg.m^{-3} et q_v est le débit volumique en $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$.

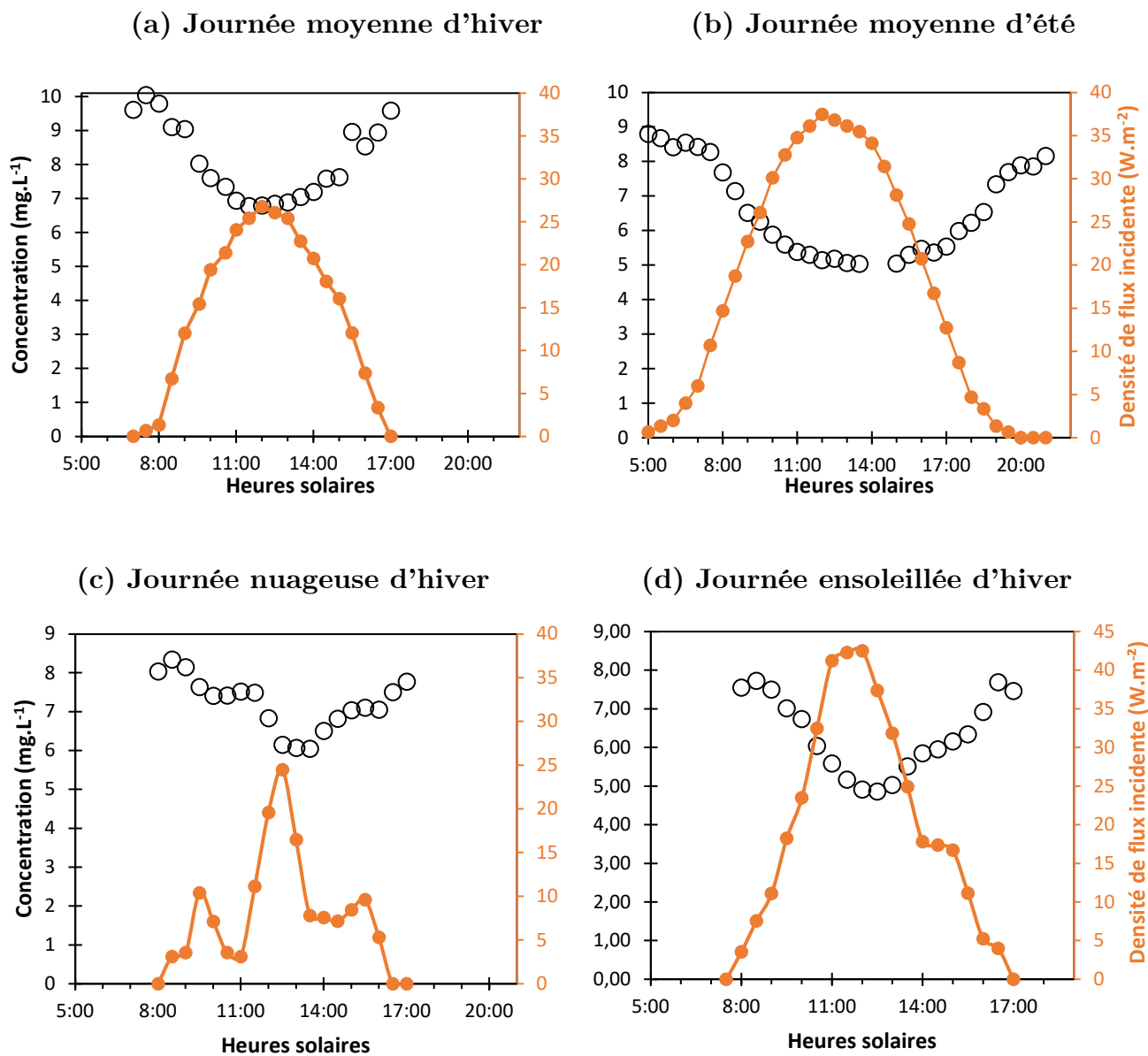


Figure 3-54 Évolution de la concentration en caféine au cours du temps en réacteur ouvert pour des densités de flux incidentes variables avec $q_v \approx 5,5 \text{ mL.min}^{-1}$ et $C_e \approx 10 \text{ mg.L}^{-1}$. (a) Journée type de décembre (b) Journée type de juillet (c) Journée nuageuse de décembre (d) Journée ensoleillée de décembre. Catalyseur : mousse 16 mm - 20 PPI.

L'efficacité de traitement peut être définie comme la quantité de caféine dégradée par rapport à la quantité totale d'énergie incidente sur la surface du réacteur au cours de la journée (Parmon et al., 2002) :

$$\Sigma = \frac{\eta}{Q_t} \quad \text{Équation 3-41}$$

Où Σ est l'efficacité de traitement en $\text{kg}\cdot\text{J}^{-1}$ et Q_t est la quantité d'énergie incidente reçue sur l'intervalle $(t_f - t_i)$ définie par :

$$Q_t = S_r \int_{t_i}^{t_f} q_0(t) dt \quad \text{Équation 3-42}$$

Où Q_t s'exprime en J et S_r est la surface incidente en m^2 . q_0 est pour rappel, la densité de flux incidente au centre du photo-réacteur en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$.

Les capacités et efficacités de traitement des deux réacteurs sont fournies dans les **Tableau 3-12** et **3-13**.

Il est à noter que la quantité totale d'énergie reçue diffère d'un rapport trois selon les réacteurs en raison d'une surface incidente différente (de 150 cm^2 pour le photo-réacteur de la suspension contre 50 cm^2 pour le phot-réacteur de la mousse). On observe que les capacités de traitement du procédé sont directement dépendantes de la quantité d'énergie accumulée (elle-même fonction du couple densité de flux/durée de la journée). Par exemple, à l'issue de la journée moyenne de décembre, la capacité de traitement du réacteur utilisant le média mousse est de $7,24 \times 10^{-6} \text{ kg}$, contre $11,04 \times 10^{-6} \text{ kg}$ à l'issue de la journée moyenne de Juillet pour une énergie accumulée reçue qui a quasiment doublée. Ce résultat exprime une dépendance qui s'avère être linéaire. La capacité de traitement du photo-réacteur varie donc proportionnellement à la quantité d'énergie reçue. L'efficacité est quant à elle, significativement plus élevée pour la journée moyenne de décembre ($2,64 \times 10^{-9} \text{ kg}\cdot\text{J}^{-1}$) par rapport à celle de juillet ($2,14 \times 10^{-9}$). Avec le média supporté, le photo-réacteur est donc plus performant aux faibles densités de flux caractéristiques des journées d'hiver.

Pour les expérimentations conduites avec la suspension, il ressort également que la capacité de traitement dépend linéairement de la quantité d'énergie reçue sur la journée. L'efficacité de traitement est également comme pour la suspension, plus importante pour des journées ayant des niveaux d'irradiation faibles. On remarque notamment que l'efficacité de

traitement du réacteur contenant la suspension, est inférieure à celle du réacteur contenant la mousse.

MOUSSE	Juillet Moyenne	Décembre jour ensoleillé	Décembre Moyenne	Décembre jour nuageux
Énergie incidente (J)	5164	3499	2737	1335
Capacité de traitement journalière (kg)	$11,04 \times 10^{-6}$	$7,54 \times 10^{-6}$	$7,24 \times 10^{-6}$	$3,76 \times 10^{-6}$
Efficacité de traitement journalière (kg.J ⁻¹)	$2,14 \times 10^{-9}$	$2,16 \times 10^{-9}$	$2,64 \times 10^{-9}$	$2,81 \times 10^{-9}$

Tableau 3-12 Récapitulatif des capacités et efficacité du réacteur avec la mousse de 16mm_20 PPI. $q_v \approx 5 \text{ mL.min}^{-1}$ et $C_e \approx 10 \text{ mg.L}^{-1}$.

SUSPENSION	Juillet Moyenne	Décembre jour ensoleillé	Décembre Moyenne	Décembre jour nuageux
Énergie incidente (J)	15493	10495	8216	4004
Capacité de traitement journalière (kg)	$12,01 \times 10^{-6}$	$8,11 \times 10^{-6}$	$6,93 \times 10^{-6}$	$3,66 \times 10^{-6}$
Efficacité de traitement journalière (kg.J ⁻¹)	$7,75 \times 10^{-10}$	$7,73 \times 10^{-10}$	$8,43 \times 10^{-10}$	$9,13 \times 10^{-10}$

Tableau 3-13 Récapitulatif des capacités et efficacité du réacteur avec la suspension à 2 kg.m⁻³. $q_v \approx 5 \text{ mL.min}^{-1}$ et $C_e \approx 10 \text{ mg.L}^{-1}$.

Ce paragraphe a permis de définir les capacités ou efficacités de traitement de chaque réacteur selon les conditions d'irradiation dynamique appliquées, représentatives de fluctuations journalières ou saisonnières. La comparaison des efficacités photo-catalytique des deux médias, est en revanche difficile à faire à partir de ces données expérimentales. Il y a plusieurs raisons à cela. D'une part les volumes des réacteurs, dont les volumes réactionnels, ne sont pas identiques (donc les temps de passage). D'autre part, dans le cas de mousse, le PPI opératoire est optimal en termes d'absorption du rayonnement comme il a été établi dans le chapitre 2 tandis que pour la suspension ce n'est pas le cas pour la concentration de travail de 2 kg.m⁻³. La mise au point de modèles de représentation du fonctionnement des réacteurs permettra de comparer l'efficacité photo-catalytique à l'échelle des médias en normalisant ces aspects-là.

III Modélisation et validation du modèle

L'objectif de cette partie est d'établir un modèle pour représenter le fonctionnement des réacteurs pour les deux médias utilisés. La première étape consiste à identifier une loi cinétique. De manière générale, dans la littérature, les lois cinétiques mises en place pour décrire les vitesses de photo-dégradation d'une molécule donnée associée à un photocatalyseur, sont des lois empiriques qui dépendent de la concentration de la molécule (ici la caféine) et d'une grandeur représentative des conditions d'irradiation. Le travail réalisé lors du chapitre 2 permet de remonter à la quantité locale de photons absorbés par le photocatalyseur irradié, donc potentiellement disponible pour la réaction. Cette grandeur photométrique, la VVLAER, est la grandeur intégrée dans l'expression de la loi cinétique. Cette approche permet de définir la loi cinétique de façon locale et de rendre compte du couplage entre processus réactionnel et transfert radiatif. Les constantes cinétiques qui interviennent dans l'expression de la loi cinétique sont obtenues par identification paramétrique. Pour cela, des données expérimentales sont acquises à partir d'expériences conduites en réacteur fermé afin de s'affranchir de la distribution des temps de séjour propre au réacteur ouvert. Dans une deuxième étape, le modèle établi du réacteur parfaitement agité (RPA) ouvert est employé afin de comparer les résultats du modèle aux résultats expérimentaux précédemment décrits (en partie II). Le modèle est préalablement comparé aux expérimentations en réacteur ouvert lorsque des consignes d'irradiation constante sont appliquées. Il est enfin appliqué pour décrire les réponses des réacteurs lorsque des conditions d'irradiation dynamique représentatives de l'ensoleillement réel sont appliquées.

Pour finir, le modèle est exploité pour déterminer laquelle des deux mises en forme est la plus efficace du point de vue photo-catalytique. Pour ce faire, les performances obtenues avec un réacteur identique, sont simulées pour les deux mises en forme afin de pouvoir déterminer l'efficacité photo-catalytique à l'échelle des médias.

III.1 Cas de la suspension

Cette partie est consacrée à la mise au point du modèle dans le cas où la suspension est employée. La détermination du modèle cinétique à partir d'expériences en réacteur fermé parfaitement agité est préalablement présentée. Ensuite, le modèle du réacteur ouvert est

validé à partir des expériences de photo-dégradation réalisées en conditions constantes d'irradiation. En dernier lieu, il est appliqué aux conditions dynamiques d'irradiation.

III.1.1 Modèle cinétique en réacteur fermé

III.1.1.1 Modèle

Afin d'obtenir une loi cinétique indépendante de la distribution des temps de séjour, celle-ci se détermine par des expériences en réacteur fermé en faisant varier la grandeur énergétique qui gouverne la réaction chimique, à savoir la densité de flux de photons incidente (Brandi et al., 2003; Levenspiel, 1999). Dans un réacteur parfaitement agité fermé, le taux de conversion d'une espèce pour une réaction homogène est le même quel que soit l'état de ségrégation, le bilan matière est alors suffisant pour prédire les performances du réacteur (Levenspiel, 1999). Il s'écrit comme suit pour une cuve fermée parfaitement agitée :

$$V_{sol} \frac{dC(t)}{dt} = - V_r \langle r(t) \rangle \quad \text{Équation 3-43}$$

Où C est la concentration en kg.m^{-3} ; V_{sol} est le volume de solution total dans le réacteur en m^3 ; V_r est le volume réactionnel en m^3 qui est dans notre cas le volume irradié et r est la vitesse locale de dégradation photo-catalytique en $\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$.

Dans le cas de la suspension, le bilan matière est appliqué au photo-réacteur qui est la zone parfaitement agitée comme montré en partie I.4.2. Dans ce cas, le volume réactionnel correspond à la totalité du volume du photo-réacteur soit $V_r = V_{sol} = 300 \text{ mL}$.

La vitesse globale de la réaction de photocatalyse est définie par l'intégration de la vitesse locale (Alfano et al., 1994; Motegh et al., 2012). Dans le cas de réacteurs plan, dont la surface est irradiée de manière uniforme, le système est monodimensionnel. L'intégration de la vitesse locale se fait alors selon la profondeur du photo-réacteur :

$$\langle r \rangle = \langle r(t) \rangle_x = \frac{1}{e} \int_0^e r(x, t) dx \quad \text{Équation 3-44}$$

Où x est la variable de la profondeur du photo-réacteur en m et e est l'épaisseur de ce dernier, de 2 cm pour rappel.

Une loi empirique en puissance a été retenue comme loi cinétique de dégradation par photocatalyse de la caféine (**Équation 3-45**). Comme montré dans le chapitre 1 en section

II.4, cette forme initialement introduite par les auteurs Emeline et al. (Emeline et al., 2000) n'a à notre connaissance jamais été employée en prenant en compte la VVLAER. Dans l'expression de la loi cinétique ci-dessous, la concentration est homogène dans le réacteur selon l'hypothèse du modèle du RPA.

$$r(x, t) = \alpha C(t)^\beta e_\lambda^a(x, t)^\gamma \quad \text{Équation 3-45}$$

Où (a, β, γ) sont les constantes cinétiques et e^a est la VVLAER monochromatique dans la suspension en W.m^{-3} . Pour rappel, l'hypothèse a été faite que la source était monochromatique de longueur d'onde d'émission de 375 nm, en raison d'un spectre d'émission étroit, essentiellement concentré en 375 nm, et d'une invariance des propriétés radiatives de la suspension sur cette gamme spectrale. La VVLAER monochromatique se définit comme suit :

$$e_\lambda^a(x) = q_0(t) e_{1\text{W.m}^{-2}}^a(x) \quad \text{Équation 3-46}$$

Où q_0 est la densité hémisphérique de flux incidente sur le photo-réacteur (variable opératoire) et $e_{1\text{W.m}^{-2}}^a$ est la VVLAER pour une unité de densité de flux incidente.

III.1.1.2 VVLAER dans la suspension

Le photo-réacteur a la même géométrie que la cuve en PMMA présentée dans le chapitre 2 mais sa face arrière est constituée d'inox ce dont il a fallu tenir compte pour la détermination de la VVLAER. Une réflectivité totale du fond inox de 40 % dont la part diffuse est de 30 % a été mesurée à 375 nm, au moyen d'un spectrophotomètre (Perkin-Elmer Lambda 900) couplé à une sphère intégrante calibrée pour des mesures de réflectivités. Les composantes diffuse et spéculaire de la réflexion du flux sur l'interface inox, ont donc été prises en compte dans le calcul du poids de l'algorithme de Monte-Carlo.

Les profils de l'irradiance obtenus dans la cuve en PMMA et dans le photo-réacteur sont tracés en **Figure 3-55** pour une concentration de la suspension de 2 kg.m^{-3} . Cette concentration est la concentration de travail dans le photo-réacteur pour laquelle les expériences de photocatalyse de la caféine ont été réalisées.

L'irradiance dans le photo-réacteur est légèrement supérieure à celle dans la cuve en particulier au niveau de la face arrière. Ceci illustre l'influence des conditions de bords sur le profil de l'irradiance : la face arrière inox du photo-réacteur réfléchit une partie des photons

arrivant en fond de réacteur vers le milieu ce qui provoque une augmentation de l'irradiance à proximité du fond du réacteur par rapport au cas de la cuve qui ne développe pas de propriétés spécifiques de réflexion. Ainsi l'irradiance est légèrement plus élevée dans le photo-réacteur que dans la cuve. De l'irradiance, le profil de la VVLAER se déduit par multiplication par le coefficient d'absorption à 375 nm de la suspension, valant $65,8 \text{ m}^{-1}$ (Équation 2-8).

Comme établi lors du chapitre 2 (section V.2), la concentration de travail de 2 kg.m^{-3} n'est pas optimale. Cette concentration avait été choisie initialement par rapport aux travaux de thèse de Thomas Janin (Janin, 2011) mais à la différence de ce dernier, l'aeroperl a été filtré ce qui a entraîné une modification de sa distribution de taille (les fines particules ont été majoritairement retirées) et par conséquent, de ses propriétés radiatives et de la VVLAER.

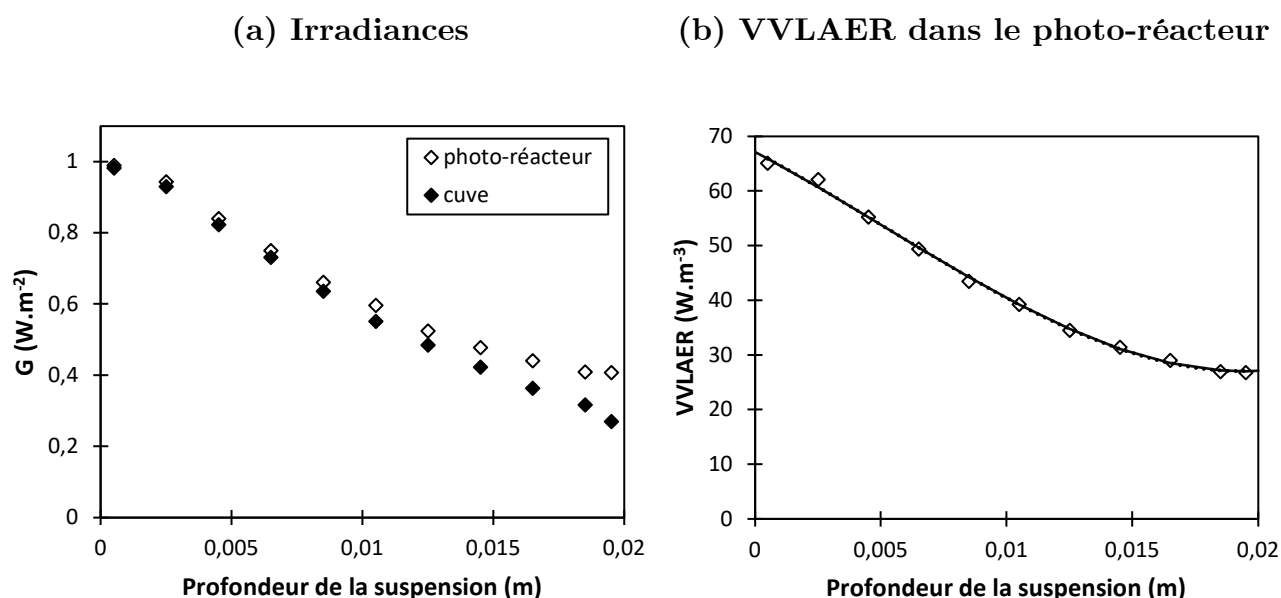


Figure 3-55 Profils calculées par l'algorithme « backward » dans la profondeur du photo-réacteur de l'irradiance et de la VVLAER à 375 nm et 2 kg.m^{-3} . (a) Comparaison entre les irradiances dans la cuve et dans le photo-réacteur pour 1 W.m^{-2} incident (b) VVLAER dans le photo-réacteur, $k_a = 65,8 \text{ m}^{-1}$. Traits continus : interpolation $y = 4\,628\,005,836x^3 - 71\,776,600x^2 - 2\,418,439x + 67,155$; $R^2 = 0,998$. Erreurs de calcul $< 0,1\%$.

III.1.1.3 Identification des constantes cinétiques

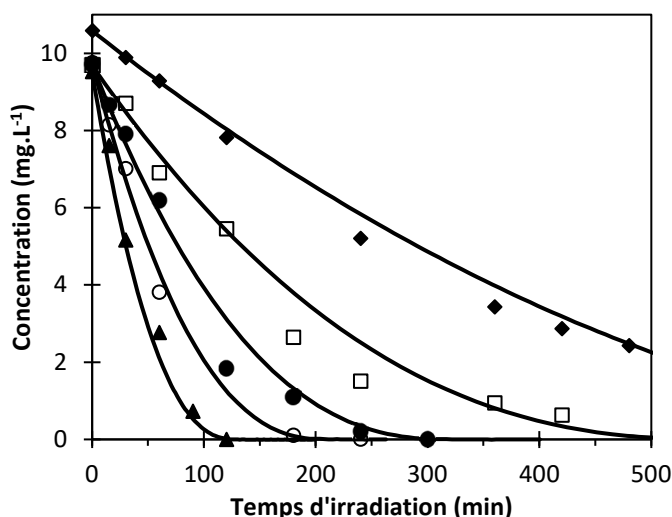
Afin de déterminer les constantes cinétiques (a, β, γ) , des expériences ont été effectuées en réacteur fermé en faisant varier la densité de flux incidente (Figure 3-56). On observe que la vitesse de photo-dégradation est d'autant plus élevée que la densité de flux incidente appliquée l'est, et également que les cinétiques ralentissent aux faibles concentrations en

caféine. On observe que la caféine se photo-dégrade totalement et sur des temps variables selon le niveau d'irradiation appliqué (de 3h par exemple pour une irradiation de 40 W.m^{-2} contre 5h pour un niveau d'irradiation deux fois plus faible), ce qui est caractéristique d'un réacteur fermé.

Connaissant la VVLAER dans le photo-réacteur (**Figure 3-55**), le bilan matière défini en **Équation 3-43**, est appliqué au volume du photo-réacteur et une identification paramétrique est conduite pour déterminer le jeu de paramètres (a, β, γ) qui représente le mieux ces données expérimentales.

(a) Expériences en réacteur fermé

(b) Constantes cinétiques identifiées



a (SI)	β (-)	γ (-)
$1,05 \cdot 10^{-7}$	0,49	0,69

Figure 3-56 Évolution de la concentration en caféine au cours du temps en réacteur fermé selon la densité de flux incidente appliquée $q_0 = 5 \text{ W.m}^{-2}$ (\blacklozenge), 10 W.m^{-2} (\square), 20 W.m^{-2} (\bullet), 40 W.m^{-2} (\circ) et 87 W.m^{-2} (\blacktriangle) pour une concentration initiale en caféine $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$. Catalyseur : *suspension à 2 kg.m^{-3}* . Traits pleins : concentrations calculées.

Un critère de convergence est utilisé, défini en **Équation 3-47**. Il exprime les écarts relatifs entre les données calculées par le modèle et les données expérimentales et ce pour chaque expérience. La fonction `fminsearch` de Matlab est employée, reposant sur l'algorithme Nelder-Mead simplex (Lagarias et al., 1998), et permet de trouver (a, β, γ) qui minimise $fval$.

$$fval = \sum_i^{n_{exp}} fval_i \text{ et } fval_i = \sum_j^{n_{samples}} \frac{|C_{cal}(t_j) - C_{exp}(t_j)|}{C_{exp}(t_j)} \quad \text{Équation 3-47}$$

Où n_{exp} est le nombre d'expériences réalisées en réacteur fermé, $n_{samples}$ est le nombre de mesures pour une expérience ; C_{cal} est la concentration calculée et C_{exp} est la concentration expérimentale.

Le jeu de paramètres obtenu est regroupé dans le tableau en **Figure 3-56**. Déterminées à partir du profil de la VVLAER, ces constantes cinétiques sont a priori indépendantes de l'épaisseur optique (donc de l'épaisseur du volume réactionnel et de la concentration en photocatalyseur). Elles présentent donc un caractère suffisamment général pour permettre une extrapolation des performances obtenues par simulation au cas de réacteurs plans de dimensions différentes qui travailleraient nécessairement avec des concentrations en catalyseur également différentes (Li Puma et al., 2007). Concernant l'indépendance des constantes de la concentration de la suspension, des expériences additionnelles auraient été souhaitables. Elles n'ont dans les faits, pas été exploitées.

III.1.2 Réacteur ouvert : formulation et validation du modèle

Lorsqu'il y a réaction chimique, comme développé dans le chapitre 1, l'état de ségrégation de l'effluent est à prendre en compte lors de l'établissement d'un modèle de fonctionnement d'un réacteur en mode continu. Dans le cas de la suspension, l'effluent circulant dans le réacteur est composé de deux phases, l'une solide (le TiO_2) et l'autre liquide (la solution de caféine) et la question se pose sur le choix du modèle, ce qui est discuté dans un premier temps. Dans un deuxième temps, le modèle retenu est appliqué et comparé aux données expérimentales présentées en partie II.

III.1.2.1 État de ségrégation

Deux cas limites de l'état de ségrégation d'un effluent se distinguent, celui du comportement micro-fluide et du comportement macro-fluide. Le modèle de représentation d'un réacteur ouvert parfaitement agité, dans le cas du micro-fluide, est un bilan matière écrit sur l'espèce étudié (Levenspiel, 1999) :

$$\frac{dV_{sol}C(t)}{dt} = q_v C_e - q_v C(t) - V_r \langle r(t) \rangle \quad \text{Équation 3-48}$$

Où $\langle r \rangle$ est la vitesse moyenne de réaction en $\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ précédemment déterminée (**Équation 3-44** et **3-45**).

Dans le cas du macro-fluide, quel que soit la précocité du mélange, le taux de conversion peut être prédit par la relation suivante (Levenspiel, 1999) appelée modèle des filets en parallèle (Villermaux, 1994) :

$$C_{RP} = \int_0^{\infty} E(t)C_{RF}(t) dt \quad \text{Équation 3-49}$$

Où C_{RP} est la concentration du courant de sortie en régime permanent en kg.m^{-3} , C_{RF} est la concentration en réacteur fermé qui se déduit (pour une cinétique connue) du bilan matière en réacteur fermé, qui est défini par l'**Équation 3-43**. E est la fonction distribution des temps de séjour d'un réacteur parfaitement agité, définie par l'**Équation 1-13**.

Les concentrations en caféine en sortie de réacteur ont été calculées une fois le régime permanent atteint selon le modèle micro ou macro-fluide pour les mêmes conditions opératoires qu'en partie expérimentale lors de l'application de consignes constantes de densité de flux. Pour le modèle macro-fluide, l'intégration numérique a eu lieu jusqu'à 5τ . Les résultats obtenus (**Tableau 3-14**) montrent un écart relatif entre les deux modèles inférieurs à 5% pour chaque condition opératoire et des résultats par ailleurs représentatifs des données expérimentales. Ces résultats montrent que les deux modèles sont, dans les conditions opératoires retenues, équivalents ce qui est la règle en cinétique homogène lorsque l'ordre partiel lié à la concentration est de un (Levenspiel, 1999). Dans le cas d'une réaction hétérogène comme c'est le cas ici, de plus piloté par un mécanisme photo-induit, l'influence de l'état de ségrégation sur la réponse du procédé n'est pas mentionnée dans la littérature.

$q_v(\text{ml.min}^{-1})$	5,5		2,9
$q_0(\text{W.m}^{-2})$	8	20	20
$C_{exp} (\text{mg.L}^{-1})$	8,61	5,89	4,20
$C_{cal} \text{ macro}$	8,63	6,38	4,67
$C_{cal} \text{ micro}$	8,64	6,34	4,46
EC (%)	0,1%	0,6%	4,7%

Tableau 3-14 Comparaison des résultats des modèles micro et macro fluide dans le cas de la suspension. EC : écart relatif par rapport au modèle micro-fluide.

Au vu des résultats de simulation, le fonctionnement du réacteur peut être décrit à partir du bilan matière tel que représenté par l'Équation 3-48. Les évolutions temporelles des concentrations simulées pour des consignes d'irradiation constante sont représentées ci-dessous (**Figure 3-57**). Dans les trois cas, une représentation satisfaisante de la concentration atteinte en régime permanent est obtenue comme mentionné précédemment. C'est également le cas des profils de concentration en fonction du temps au cours du régime transitoire. Cette adéquation est obtenue pour des conditions de flux mais aussi des débits d'entrée différents.

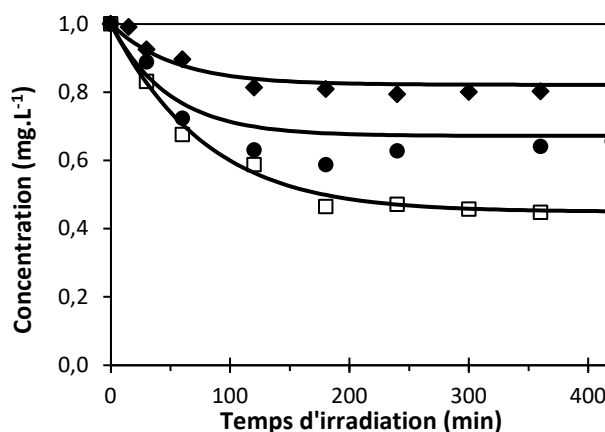


Figure 3-57 Évolution de la concentration en caféine au cours du temps en réacteur ouvert en faisant varier la densité de flux incidente, $q_0 = 8 \text{ W.m}^{-2}$ (\blacklozenge) et 20 W.m^{-2} (\bullet) pour $q_v = 5,5 \text{ mL.min}^{-1}$; ou le débit volumique $q_v = 2,9 \text{ mL.min}^{-1}$ (\square) pour $q_0 = 20 \text{ W.m}^{-2}$. $C_e \approx 10 \text{ mg.L}^{-1}$. Traits continus : concentrations calculées par le modèle micro-fluide. Catalyseur : suspension à 2 kg.m^{-3} .

III.1.2.2 Application du modèle en conditions d'irradiation variable

Le modèle, validé pour des conditions d'irradiation constante de traitement, a été appliqué pour des conditions d'irradiation dynamique de traitement (expériences présentées en section II.3). Pour les différentes conditions dynamiques appliquées, journées moyennes d'hiver ou d'été, ensoleillée ou nuageuse, les résultats expérimentaux et les courbes modélisées sont tracées en **Figure 3-52**. Quel que soit les consignes, le modèle est représentatif des fluctuations des concentrations expérimentales liées aux fluctuations des conditions d'irradiation. Il est représentatif des journées moyennes mais également des fluctuations dues aux passages nuageux (cas c). Notons que le modèle rend compte du déphasage observé entre le pic d'irradiation à midi solaire et le minimum de concentration ; décalage due au principe même de fonctionnement d'un RPA. Pour conclure, le modèle couplant des modèles hydrodynamique, cinétique et radiatif, est représentatif du fonctionnement du photo-réacteur ouvert en mode continu sur une large plage de consigne aussi bien en termes de densité de

flux incidente (0 à 50 W.m⁻²) et qu'en termes de conditions dynamiques (saisonnière, journalière).

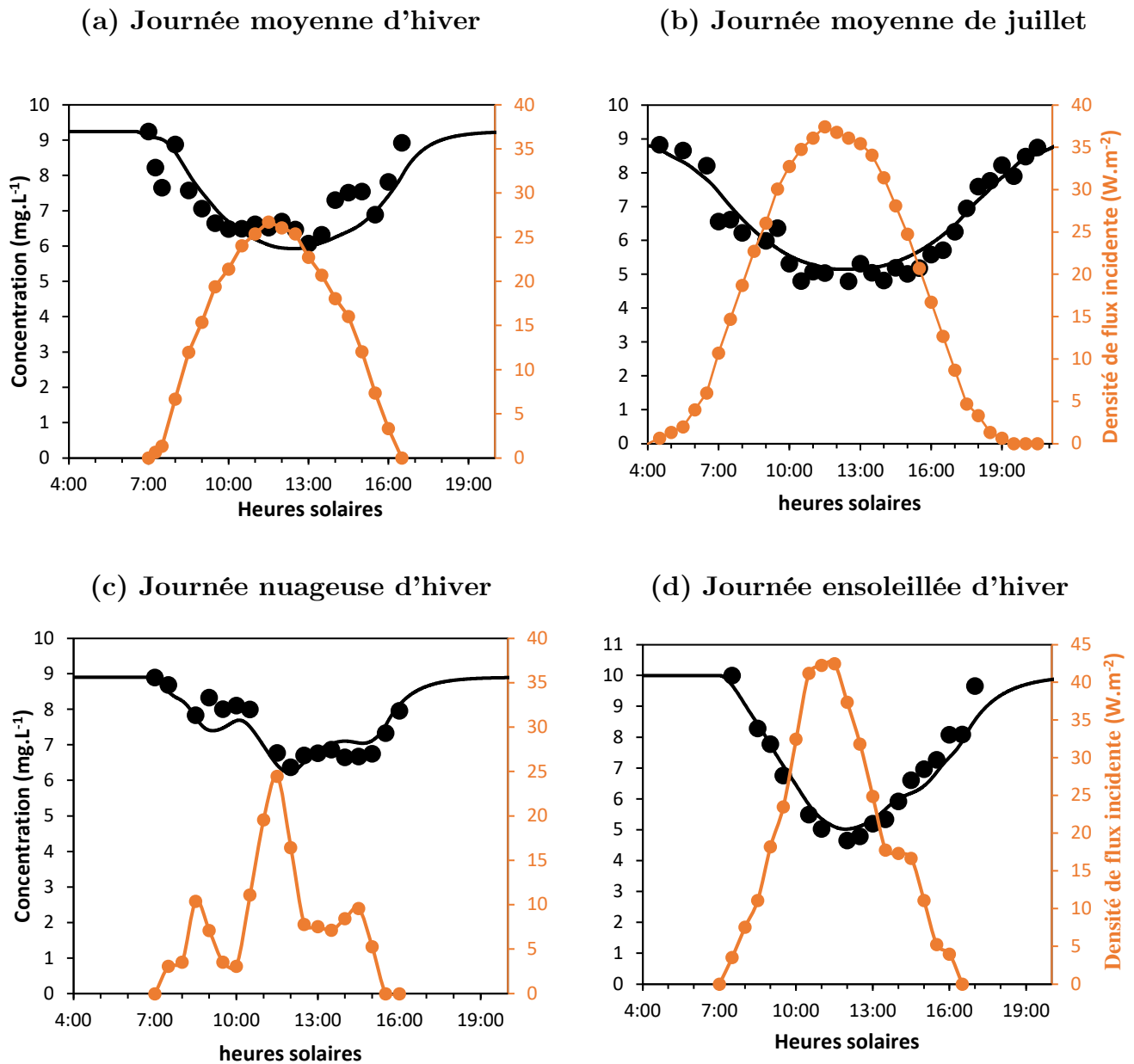


Figure 3-58 Évolution de la concentration en caféine au cours du temps en réacteur ouvert pour des densités de flux incidentes variables avec $q_v \approx 5,5 \text{ mL.min}^{-1}$ et $C_e \approx 10 \text{ mg.L}^{-1}$. Concentrations expérimentales (●) et calculées (-). (a) Journée type de décembre (b) Journée type de juillet (c) Journée nuageuse de décembre (d) Journée ensoleillée de décembre. Catalyseur : suspension à 2 kg.m⁻³.

III.2 Cas du matériau supporté

La même démarche de mise au point du modèle que pour la suspension a été appliqué au cas du matériau supporté.

III.2.1 Modèle cinétique

De la même façon que pour la suspension, des expériences ont été réalisées en réacteur fermé afin de déterminer la cinétique de photo-dégradation du couple caféine-mousse. Tout en conservant le même formalisme, les paramètres de la loi cinétique ont été identifiés pour le média mousse intégré dans le photo-réacteur. La cinétique déterminée pour la suspension ne peut en effet pas être utilisée en raison de différences trop importantes entre les deux médias telles que des conditions de dépôt du TiO_2 sur la mousse d'alumine qui ont imposé l'utilisation d'un liant mécanique.

Pour le matériau supporté, le volume total de solution vaut pour rappel, 270 ml et le volume réactionnel qui est défini comme le volume de solution circulant dans les pores, vaut 70 mL (**Équation 3-50**).

$$V_r = \varepsilon V_{app} \quad \text{Équation 3-50}$$

Où V_r est le volume réactionnel en m^3 ; ε est la porosité de la mousse de 88% et V_{app} est le volume apparent de la mousse en m^3 .

Dans le cas du matériau supporté, un support a été ajouté pour ajuster les dimensions du photo-réacteur d'origine à la mousse. Le fond du support est opaque ce qui a été traduit par une réflectivité spéculaire nulle et une réflectivité diffuse égale à 1. La VVLAER est calculée dans le photo-réacteur à 375 nm en tenant compte de cette condition aux limites dans l'algorithme de calcul de l'irradiance. La VVLAER est tracée en **Figure 3-59**. Notons que comme cela a été indiqué précédemment (section V.3 chapitre 2), la configuration de la mousse étant optimale en termes d'exploitation de la lumière, l'absorption des photons par le milieu poreux est quasi totale.

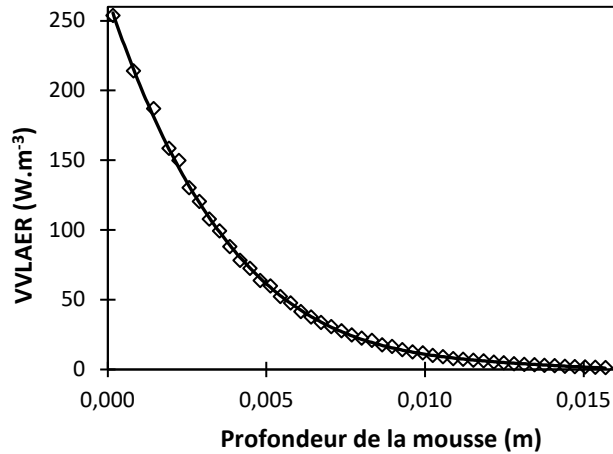
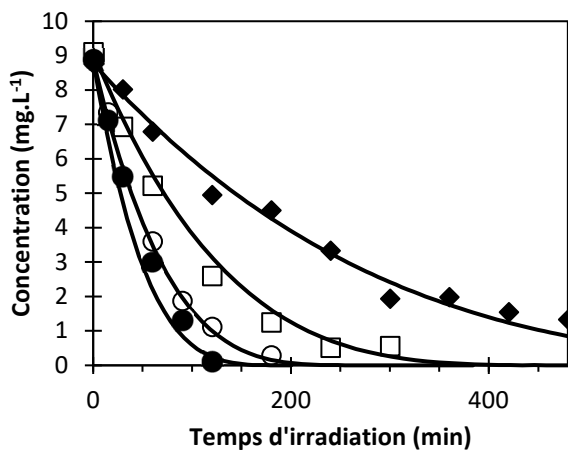


Figure 3-59 Profil de la VVLAER à 375 nm et 1 W.m^{-2} incident dans la mousse de 20 PPI et de profondeur 16 mm. $k_a = 237,8 \text{ m}^{-1}$. Données calculées par l'algorithme « backward » et interpolées, $y = 5\,578\,726\,490,161x^4 - 318\,493\,231,782x^3 + 6\,893\,976,751x^2 - 68\,231,012x + 266,480$, $R^2 = 0,999$.

Le même formalisme que pour la suspension a été appliqué pour la loi cinétique, en utilisant une loi empirique en puissance. Les résultats expérimentaux calculés et les constantes cinétiques identifiées associées sont reportés sur la **Figure 3-60**.

(a) Expériences en réacteur fermé (b) Constantes cinétiques identifiées



α (SI)	β (-)	γ (-)
$4,69.10^{-7}$	0,74	0,83

Figure 3-60 Évolution de la concentration en caféine au cours du temps en réacteur fermé selon la densité de flux incidente appliquée $q_0 = 8 \text{ W.m}^{-2}$ (◆), 20 W.m^{-2} (□), 40 W.m^{-2} (○), 60 W.m^{-2} (●) pour une concentration initiale en caféine $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$. Traits pleins : concentrations calculées. Tableau des constantes cinétiques identifiées. Catalyseur : mousse 16mm - 20 PPI.

III.2.2 Cas du matériau supporté en réacteur ouvert

Le matériau étant supporté, l'interrogation concernant l'état de ségrégation du fluide n'a pas lieu d'être contrairement à la suspension. Le modèle classique du micro-fluide a donc été employé (Équation 3-48) avec les volumes énoncés en partie précédente.

Différentes consignes en densité de flux et en débit ont été appliquées et présentées lors de la partie expérimentale tout comme pour la suspension. Les simulations du profil de concentration en sortie de réacteur pour ces différentes conditions opératoires sont représentées sur la **Figure 3-61**. À débit constant et pour différents niveaux d'irradiation (cas (a)) le modèle représente de façon satisfaisante les régimes transitoires et permanents expérimentaux pour 20 et 60 $W.m^{-2}$ et avec une légère surestimation pour la consigne de 40 $W.m^{-2}$. Lorsque le débit volumique augmente pour cette dernière consigne d'irradiation, le modèle représente néanmoins correctement les résultats expérimentaux (cas (b)).

(a) Variation de la densité de flux incidente (b) Variation du débit volumique

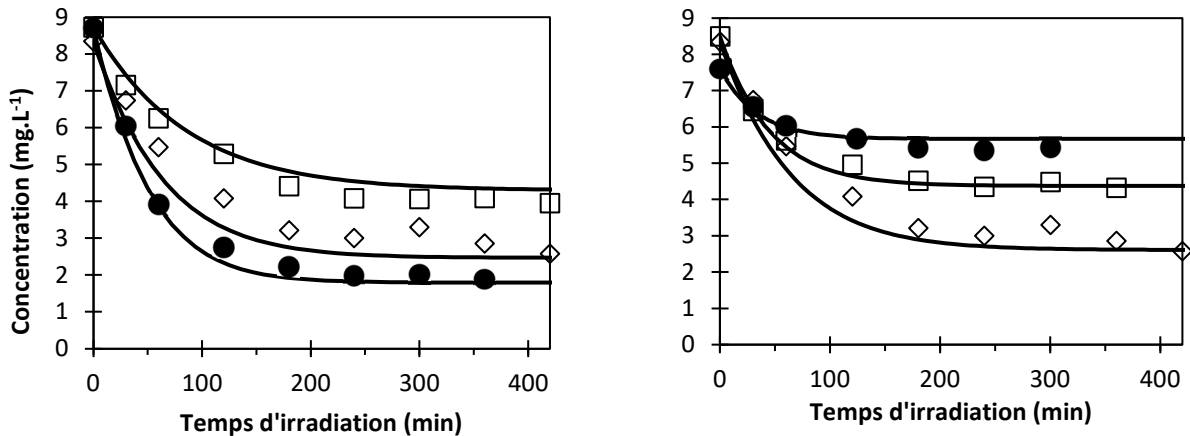


Figure 3-61 Évolution de la concentration en caféine au cours du temps en réacteur ouvert en faisant varier la densité de flux incidente : (a) $q_0 = 20 W.m^{-2}$ (\square) $40 W.m^{-2}$ (\diamond) et $60 W.m^{-2}$ (\bullet) pour $q_v = 2 mL.min^{-1}$ ou le débit volumique : (b) $q_v = 6 mL.min^{-1}$ (\bullet) ; $q_v = 4 mL.min^{-1}$ (\square) et $q_v = 2 mL.min^{-1}$ (\diamond) pour $q_0 = 40 W.m^{-2}$. $C_e \approx 10 mg.L^{-1}$. Catalyseur : mousse 16 mm - 20 PPI.

Lors de l'application du modèle pour des conditions variables représentatives de journées réelles type, les résultats se sont avérés très satisfaisants comme illustré sur la **Figure 3-62**, avec néanmoins un léger décalage pour la journée moyenne de décembre. De même que pour la suspension, le modèle rend compte des fluctuations de la concentration dues aux

fluctuations de l'irradiation et peut s'appliquer pour une gamme de densité de flux solaire (0 à 50 W.m^{-2}) et pour des conditions dynamiques de traitement.

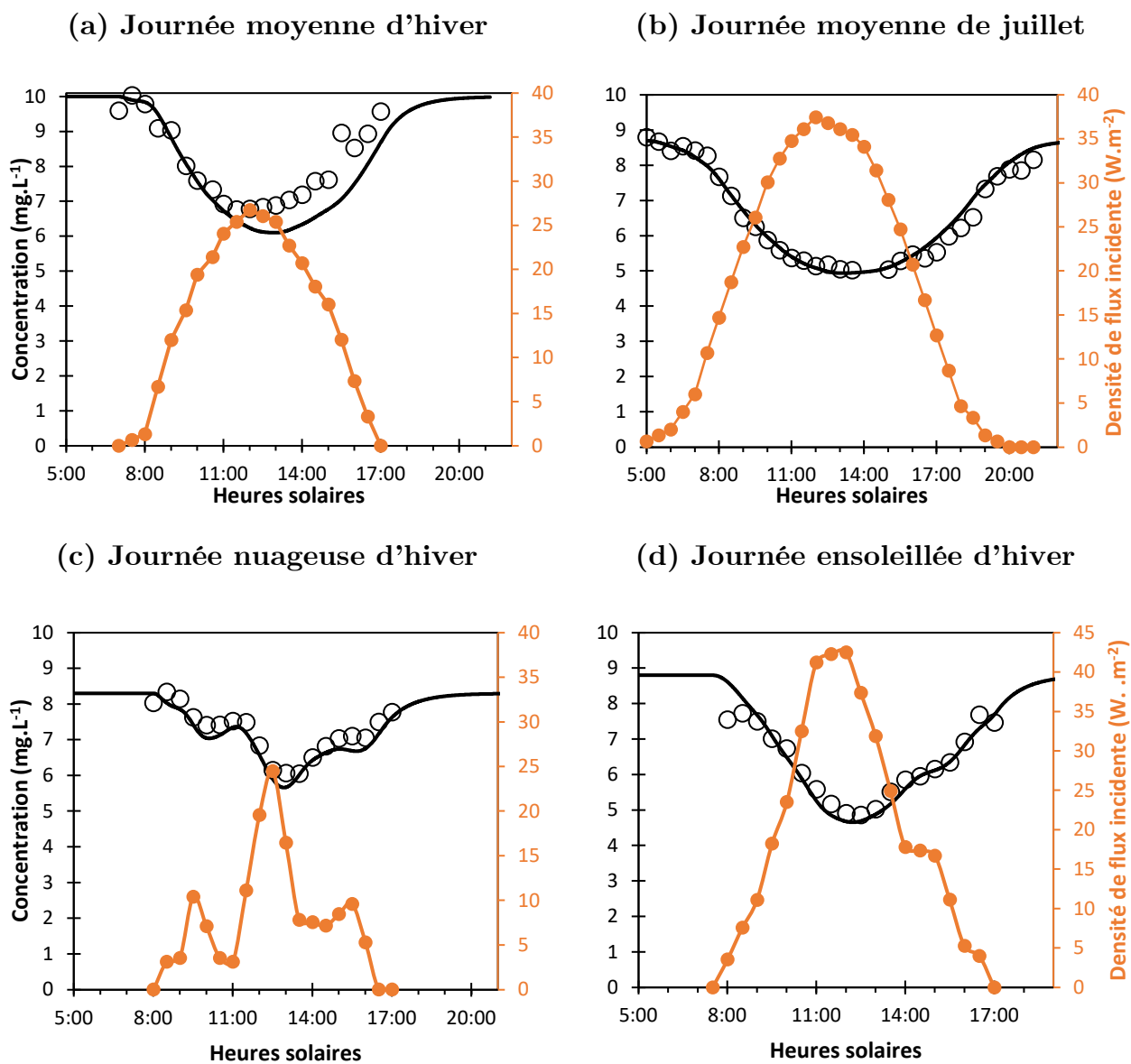


Figure 3-62 Évolution de la concentration en caféine au cours du temps en réacteur ouvert pour des densités de flux incidentes variables avec $q_v \approx 5,5 \text{ mL.min}^{-1}$ et $C_e \approx 10 \text{ mg.L}^{-1}$. Concentrations expérimentales (●) et calculées (-). (a) Journée type de décembre (b) Journée type de juillet (c) Journée nuageuse de décembre (d) Journée ensoleillée de décembre. Catalyseur : mousse 16 mm - 20 PPI.

L'ensemble des résultats obtenus conforte l'approche générale retenue et la robustesse du modèle développé pour rendre compte du fonctionnement et des performances d'un réacteur ouvert de photocatalyse hétérogène.

III.3 Comparaison des performances photo-catalytiques selon la mise en forme du catalyseur

Deux médias photo-catalytiques ont été utilisés, chacun apportant leurs contraintes techniques et scientifiques. Dans un objectif général de maîtrise des réacteurs photo-catalytiques, et plus particulièrement dans un objectif d'optimisation de l'exploitation de la lumière, il est naturel de vouloir comparer ces deux médias en termes de performances photo-catalytiques.

Dans la littérature, la notion d'efficacité photo-catalytique a été introduite pour pouvoir comparer les performances photo-catalytiques à l'échelle du procédé ou du média. Les termes de rendement quantique et photonique sont également employés (Brandi et al., 2003; Martín et al., 1996; Ohko et al., 1997). Les auteurs Parmon, Emeline et Serpone précisent dans un glossaire (Parmon et al., 2002), que le terme de rendement quantique est emprunté à la chimie homogène et s'emploie de façon monochromatique. Il prend également en compte dans sa définition le nombre de photons absorbés par le milieu. Pour le terme « rendement photonique », les auteurs précisent qu'il s'emploie lorsque c'est le nombre de photons incidents sur la surface externe apparente du média qui est utilisée pour le calcul.

L'efficacité photo-catalytique, précédemment définie en **Équation 3-41**, comptabilise le nombre de photons incident sur la paroi du photo-réacteur. Cette définition permet une comparaison directe entre deux réacteurs. En revanche, elle ne permet pas d'estimer l'efficacité photo-catalytique du média en tant que tel, c'est-à-dire sa faculté à utiliser efficacement le rayonnement reçu. Dans cet objectif, l'efficacité photo-catalytique peut être redéfinie à partir du nombre de photons absorbés par le milieu réactionnel qui n'est autre que la VVMAER introduite lors du chapitre 2 :

$$e_m^a = \frac{1}{e} \int_0^e e^a(x) dx \quad \text{Équation 3-51}$$

Où e_m^a est la vitesse volumétrique moyenne d'absorption de l'énergie radiante (VVMAER) en $W \cdot m^{-3}$. Elle peut s'exprimer en W en la multipliant par le volume réactionnel.

La première définition introduite ne requiert pas la modélisation du transfert radiatif dans le milieu contrairement à la seconde.

En partie expérimentale, l'efficacité photo-catalytique a été calculée à l'échelle du réacteur pour comparer les performances photo-catalytiques des réacteurs selon les conditions opératoires employées. Dans cette partie, c'est l'efficacité photo-catalytique à l'échelle des médias qui nous intéresse pour pouvoir les comparer entre eux. Elle ne peut se déterminer expérimentalement pour des mêmes conditions opératoires car les réacteurs des deux médias ont des volumes différents, donc des temps de passage différents. Le **Tableau 3-15** renvoie ces différences.

	Mousse	Suspension
Caractéristique	20 PPI	2 kg.m ⁻³
Coefficient d'extinction (m⁻¹)	402	157
Épaisseur (m)	0,016	0,02
Épaisseur optique (-)	6,44	3,13
Volume de solution (mL)	$V_{sol} = 270$	$V_{sol} = 300$
Volume réactionnel (mL)	$V_r = \epsilon V_{app} = 70$	$V_r \cong V_{sol} = 300$
Surface irradiée (cm²)	50	150

Tableau 3-15 Récapitulatif des caractéristiques des médias et des caractéristiques des réacteurs.

Afin de pouvoir comparer les deux types de mise en forme, l'option retenue a consisté à simuler les performances des deux médias dans un réacteur identique : les temps de passage sont identiques, les surfaces de captation et les volumes réactionnels et notamment l'épaisseur sont identiques. Le fond du réacteur est pris en inox par défaut. De plus, la comparaison est réalisée pour des conditions a priori proches des conditions optimales en termes d'utilisation du rayonnement incident. Pour se faire il s'agit de rechercher le PPI pour la mousse, ou la concentration pour la suspension qui maximise la VVMAER pour une épaisseur de réacteur fixée.

Comme à 16 mm, le PPI de la mousse était déjà optimal, cette épaisseur de réacteur a été retenue et c'est la concentration en photo-catalyseur qui est ajustée pour conduire à l'absorption totale du rayonnement, ceci grâce au modèle radiatif mis au point.

On observe (**Figure 3-64**) que l'irradiance est plus élevée proche de la paroi soumis au flux incident de photons ($x = 0$ m) pour la mousse ce qui s'explique par le fait que celle-

ci rétrodiffuse dans l'UV comme expliqué dans le chapitre 2 section V. De plus, la mousse atténue plus rapidement la lumière.

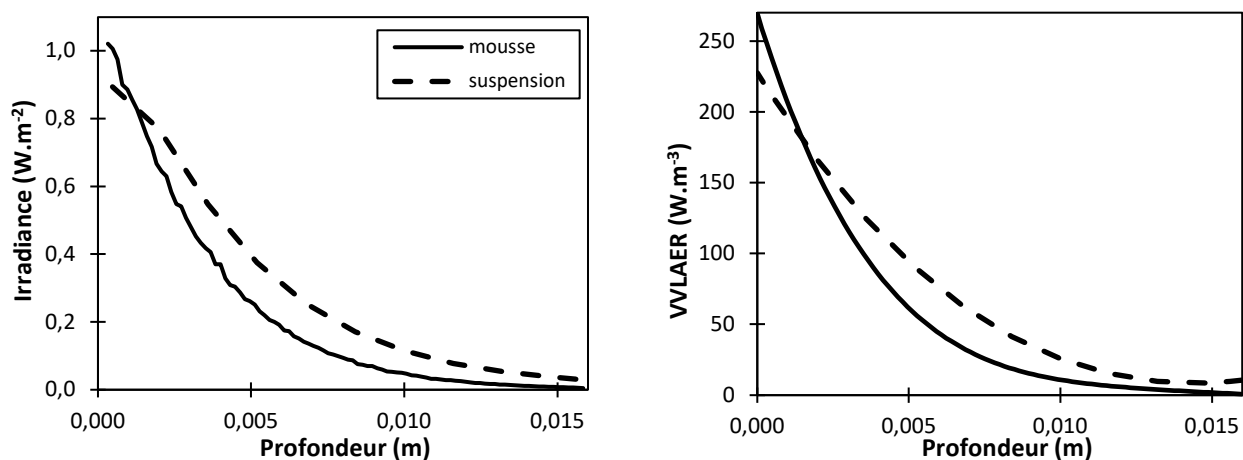


Figure 3-64 Irradiances et VVLAER de la mousse de 20 PPI et de la suspension à 7 g/L à 375 nm et 1 W.m⁻² incident. $k_a = 230 \text{ m}^{-1}$ et $k_a^m = 237 \text{ m}^{-1}$.

Les caractéristiques du réacteur retenu pour permettre le calcul des efficacités photocatalytiques à l'échelle des médias sont fournies dans le **Tableau 3-16**. Ce réacteur simulé a un volume de solution fixée à 300 mL et un volume réactionnel fixé à 70 mL.

	Mousse	Suspension
Caractéristique	20 PPI	7 kg.m ⁻³
Coefficient d'extinction (m ⁻¹)	402	549
Épaisseur (m)	0,016	0,016
Épaisseur optique (-)	6,44	8,78
Volume de solution	$V_{sol} = 300$	$V_{sol} = 300$
Volume réactionnel (mL)	$V_r = \epsilon V_{app} = 70$	$V_r = 70$
Surface irradiée (cm ²)	50	50

Tableau 3-16 Normalisation des caractéristiques géométriques des RPA ouverts.

Les modèles des réacteurs ouverts sont exploités pour les deux mises en forme avec pour conditions opératoires une concentration d'entrée en caféine de 10 mg.L⁻¹, un débit volumique de 5 ml.min⁻¹ et différentes densités de flux. Concernant la suspension, le profil de la VVLAER qui intervient dans la loi cinétique (**Équation 3-45**) a simplement été ajusté pour correspondre aux nouvelles conditions opératoires. Les résultats sont fournis dans le **Tableau 3-17**.

Densité de flux incidente (W.m ⁻²)	Mousse			Suspension		
	10	20	40	10	20	40
VVMAER (J.s ⁻¹)	0,039	0,079	0,158	0,050	0,099	0,198
Capacité de traitement instantanée (×10 ⁻¹⁰ kg.s ⁻¹)	1,61	2,55	3,79	0,62	0,97	1,52
Efficacité photo-catalytique (×10 ⁻¹³ kg.J ⁻¹)	20,04	8,09	3,01	6,22	2,46	0,96

Tableau 3-17 Comparaison des efficacités photo-catalytiques des deux médias pour différentes densités de flux incidentes une fois le régime permanent de dégradation établi.

On constate que pour une même consigne d'irradiation, quelle que soit celle-ci, la mousse a une efficacité photo-catalytique plus élevée que la suspension. Elle est près de trois fois plus élevée que celle de la suspension. Par exemple, pour une densité de flux élevée de 40 W.m⁻², l'efficacité photo-catalytique de la mousse est de 3,01×10⁻¹³ kg.J⁻¹ contre 0,96×10⁻¹³ kg.J⁻¹ pour la suspension.

Les suspensions développent plus de surface que les matériaux supportés car en supportant le catalyseur, une partie des sites photo-catalytiques devient inaccessible (Chong et al., 2010). En revanche, dans notre cas, la suspension utilisée est de l'aeroperl filtré. La majorité des particules fines ont été retirées or ce sont celles qui assurent une surface développée élevée, ce qui peut en partie expliquer ce résultat.

IV Étude du fonctionnement en réacteur piston avec le dioxyde de titane supporté

Dans cette partie, un réacteur de type piston est mis en œuvre en utilisant le media supporté. Cette configuration se retrouve en génie chimique pour des réacteurs qui contiennent un garnissage ou un lit de catalyseur (Villiermaux, 1994) et se prête donc au cas d'un matériau supporté poreux. De plus, en cinétique homogène, le réacteur piston est plus performant que son équivalent en réacteur parfaitement agité (même volume) ce quel que soit l'ordre de la réaction (Villiermaux, 1994). La configuration piston est également plutôt étudiée pour des effluents gazeux (Boulinguez et al., 2008; Nicoletta and Rovatti, 1998) et rarement dans le cas de traitement d'effluents liquides (Martín-Sómer et al., 2019). Explorer la réponse d'un photo-réacteur piston destiné à opérer un traitement photo-catalytique d'effluent liquide est ainsi un sujet d'intérêt.

L'étude est consacrée à la mise au point d'un modèle de représentation du photo-réacteur piston en vue d'établir la capacité de traitement de cette configuration. Les modifications sur le montage expérimental ainsi que des expériences préliminaires de caractérisation de l'écoulement sont présentées dans un premier temps. Les modèles sont ensuite mis au point. En premier lieu, le modèle d'écoulement qui est celui de la convection-dispersion et en second lieu, le modèle lorsqu'il y a réaction de photo-dégradation. Ce modèle, qui est celui dit de convection-dispersion avec un terme source, est confronté aux données expérimentales de photo-dégradation de la caféine pour des consignes d'irradiation constante dans un premier temps puis dynamiques pour finir. Dans un dernier temps, une comparaison entre les performances des configurations RPA et piston est effectuée pour le média mousse.

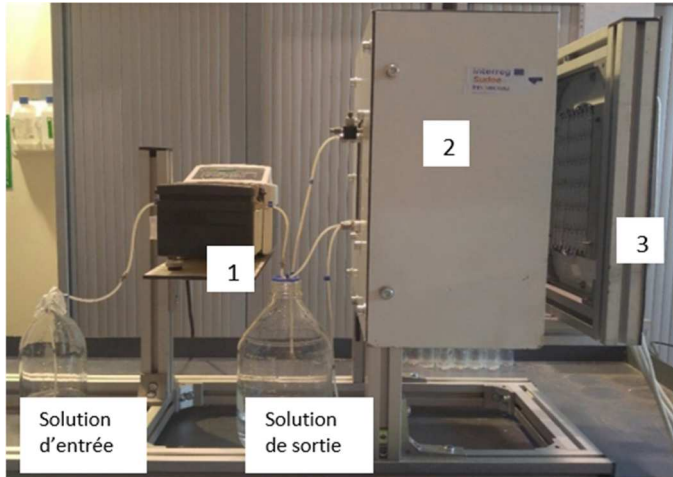
IV.1 Montage expérimental et expériences préliminaires

V.1.1 Le réacteur en configuration piston

Le photo-réacteur est identique au montage expérimental de la configuration RPA et contient la mousse placée sur son support ajusté. Les modifications sont apportées sur les éléments d'alimentation et de recirculation. Pour contrôler le front d'écoulement en mode piston, la boucle de recirculation est retirée et l'alimentation du photo-réacteur est assurée

par la pompe péristaltique de faible débit (**Figure 3-65**). L'entrée se fait via une connexion en bas du photo-réacteur en face arrière et la solution de caféine quitte naturellement le piston via la connexion de sortie en haut du photo-réacteur face arrière.

(a) Montage expérimental



(b) Photo-réacteur



Figure 3-65 Photographie de la configuration en piston du réacteur. 1 : pompe péristaltique d'alimentation ; 2 : enceinte opaque contenant le photo-réacteur ; 3 : panneau de DEL.

Le montage n'ayant pas de boucle de recirculation, le photo-réacteur constitue l'élément principal. Trois zones se distinguent (**Figure 3-66**) : une première zone de liquide en partie basse (zone 1), la zone réactionnelle au niveau de la mousse (zone 2) et une seconde zone de liquide (zone 3).

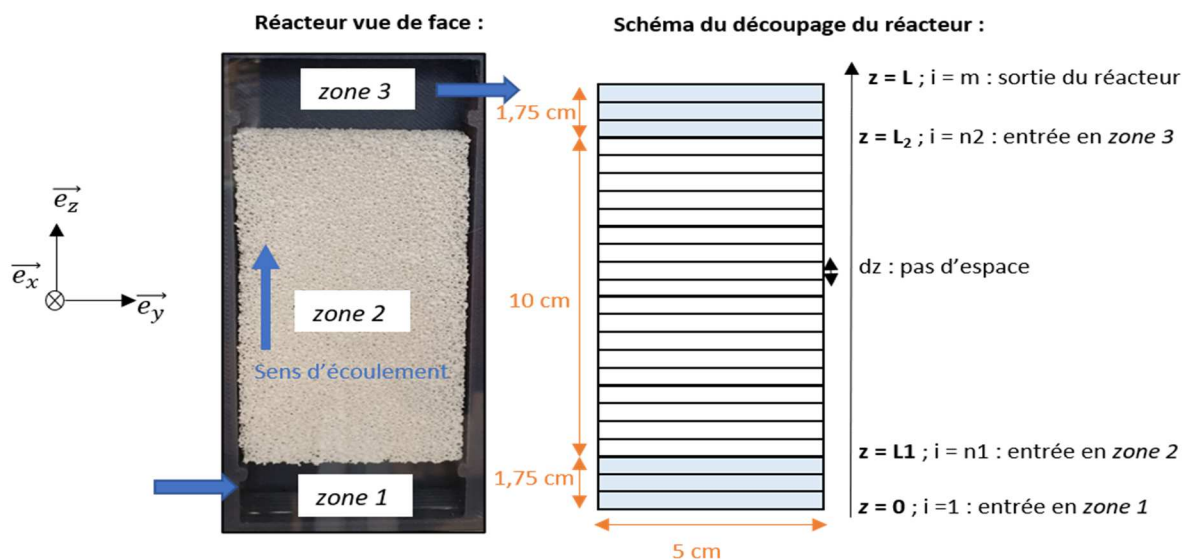


Figure 3-66 Photographie du photo-réacteur et schéma du maillage en coordonnées cartésiennes. Dimensions du photo-réacteur : $L=13,5$ cm ; $l=5$ cm et $e = 1,6$ cm.

V.1.2 Expériences préliminaires d'écoulement

Des expériences de charge du réacteur contenant la mousse ont été effectuées afin de caractériser l'écoulement. Le réacteur contenant initialement de l'eau, est alimenté à $t = 0$ min par une solution de caféine à 10 mg.L^{-1} . Les courbes de percée en sortie de réacteur obtenues à plusieurs débits sont reportées sur la **Figure 3-67**. Les allures sont caractéristiques d'un écoulement de type piston avec dispersion axiale (Levenspiel, 1999) se traduisant par une « courbe en S » dont le front de percée est d'autant plus retardé que le débit est faible. Par exemple à $1,95 \text{ mL.min}^{-1}$, le temps de passage vaut environ cinquante minutes contre vingt minutes à 4 mL.min^{-1} .

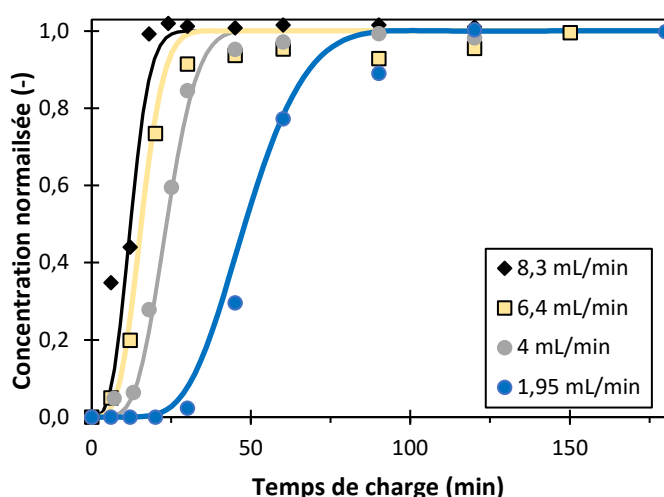


Figure 3-67 Charge du réacteur piston pour différents débits volumiques d'entrée : évolution de la concentration en sortie du piston en fonction du temps. Traits pointillés : données expérimentales. Traits continus : données modélisées. $C_e \cong 9 \text{ mg.L}^{-1}$. Catalyseur : **mousse de 16 mm - 20 PPI**.

V.2 Réacteur piston : modélisation et validation

Dans cette partie, les modèles de représentation du réacteur piston sont établis et validés à partir de résultats expérimentaux de dégradation de la caféine. Dans un premier temps, le modèle d'écoulement qui est celui de l'équation de la convection-dispersion, est présenté. Lorsqu'il y a réaction chimique, le modèle est celui de la convection convection-dispersion-réaction dont les particularités liées à la source énergétique sont exposées.

V.2.1 Modèle de convection-dispersion

Pour représenter le taux de dégradation du réacteur piston, il est nécessaire, dans un premier temps, de décrire son écoulement. L'Équation 3-52 tenant compte de la convection-dispersion est adaptée (Yang, 1987):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla C) - \nabla \cdot (v C) \quad \text{Équation 3-52}$$

Où D est le coefficient hydrodynamique de dispersion (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) qui s'écrit comme la somme du coefficient de diffusion moléculaire $D^{(m)}$, du coefficient mécanique de dispersion $D^{(d)}$ et du coefficient macroscopique de dispersion. Généralement, seuls les deux premiers coefficients interviennent, le dernier étant représentatif du phénomène de dispersion pour des hétérogénéités à grande échelle.

$$D = D^{(d)} + D^{(m)} \quad \text{Équation 3-53}$$

L'Équation 3-52 décrit le transport de matière dans le temps et l'espace, dans notre cas un fluide chargé en polluant de concentration C , par les phénomènes physiques de convection ou de dispersion. Le terme de gauche représente le terme d'accumulation de la grandeur mesurée (la concentration). Le premier terme de droite représente le terme de transport par dispersion quantifié par le coefficient hydrodynamique de dispersion D . Le second terme représente le transport par convection du fluide à sa vitesse locale v .

Dans le cas où le milieu contient un média poreux, considéré saturé en fluide, l'équation généralisée de convection-dispersion peut s'écrire en faisant intervenir la porosité du media comme suit (Yang, 1987) :

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon D \nabla C) - \nabla \cdot (v C) \quad \text{Équation 3-54}$$

Où ε est la porosité homogène du milieu, dans notre cas de 88% et v est cette fois la vitesse en fût vide en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

En géométrie cartésienne, avec un plan orthonormé $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$, x étant la profondeur du réacteur, y le plan transversal et z la hauteur du réacteur, cette forme générale peut se simplifier selon les données du problème. En écoulement de type piston orienté selon z , imposé par le débit volumique entrant, l'hypothèse peut être faite que la vitesse de fluide dans les

pores est longitudinale par conséquent ses composantes selon x ou y sont nulles, $\vec{v} = v_z(x, y, z) \vec{e}_z$. Sous l'hypothèse que le milieu est homogène selon z , la composante longitudinale s'écrit $v_z(x, y)$. L'hypothèse supplémentaire effectuée est que la vitesse est invariante selon x et y (elle n'a pas un profil parabolique) ce qui revient à dire qu'il n'y a pas de frottements au niveau des parois du piston ou que l'observation se fait loin des parois du piston ; la vitesse est alors une constante : $\vec{v} = v_z \vec{e}_z$.

Avec une concentration uniforme dans le plan (x, x) au niveau de l'alimentation en $z = 0$ (et en l'absence de réaction), compte tenu des hypothèses retenues sur le vecteur vitesse, il n'y a pas d'apparition de gradient de concentrations selon les variables x et y (par convection ou diffusion), l'équation générale d'advection-dispersion se simplifie alors en un modèle 1D :

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} - \frac{v_z}{\varepsilon_z} \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \quad \text{Équation 3-55}$$

Où D_z est le coefficient de dispersion selon z en $m^2.s^{-1}$ et v_z est la vitesse en fût vide en $m.s^{-1}$ dans cette expression, définie ci-dessous.

$$v_z = \frac{q_v}{S} \quad \text{Équation 3-56}$$

Où q_v est le débit volumique en $m^3.s^{-1}$ et S en m^2 est la section en fut vide perpendiculaire à l'écoulement du photo-réacteur.

En pratique, le réacteur comprend trois zones dont il faut tenir compte pour résoudre cette équation. Dans les zones 1 et 3, où la mousse n'est pas présente, le coefficient de dispersion longitudinal est égal au coefficient de diffusion moléculaire de la caféine dans l'eau. Ce dernier est calculé par la loi de Fick.

$$D_{caf,eau} = \frac{k_B T}{6 \pi r_{caf} \mu_{eau}} \quad \text{Équation 3-57}$$

Où $D_{caf,eau}$ est le coefficient de diffusion moléculaire en $m^2.s^{-1}$; k_B est la constante de Boltzmann en $J.K^{-1}$; r_{caf} est le rayon moléculaire de la caféine en m ; μ_{eau} est viscosité dynamique de l'eau en $Pa.s$ à 298 K et T la température en K.

Dans la zone 2, le média poreux est présent. Le coefficient de dispersion est la somme du coefficient de diffusion moléculaire et d'un coefficient de dispersion longitudinale. En

pratique, ce coefficient global a été identifié par comparaison entre les courbes de percées expérimentales et simulées (**Figure 3-67**). Il rend compte de manière relativement satisfaisante de la « forme en S » du front de caféine observé expérimentalement qui est caractéristique d'un piston avec dispersion axiale.

Les valeurs des différents paramètres intervenant dans la résolution de l'**Équation 3-55** selon la zone sont résumées dans le **Tableau 3-18**. Cette équation est résolue par la méthode des différences finies en utilisant un schéma implicite et en utilisant le logiciel MATLAB. Le détail de la méthode de résolution est fourni en **annexe B**.

	D_z ($m^2.s^{-1}$)	$\epsilon_z(-)$
Zones 1 et 3	$D_{caf,eau} = 4.10^{-10}$	1
Zone 2	$D = 4.10^{-7}$	0,88

Tableau 3-18 Valeurs des paramètres de l'**équation 3-55** selon la zone du réacteur. D est le coefficient global de dispersion identifié.

Dans les zones 1 et 3, la valeur du coefficient de diffusion moléculaire est très faible et le transport par diffusion est totalement négligeable devant le terme convectif. Dans la zone 2, le coefficient de dispersion identifié est nettement plus élevé. Il doit essentiellement être considéré comme une grandeur équivalente qui, de manière très simplifiée, permet de rendre compte d'un écoulement par nature très complexe à l'intérieur du milieu poreux. Néanmoins, même si les temps de passage sont bien représentés par le modèle d'écoulement, les écarts entre le modèle d'écoulement et les données expérimentales se creusent en fin de chargement, lorsque la concentration en sortie tend vers la valeur de la concentration de l'alimentation (**Figure 3-67**). Le modèle d'écoulement permet néanmoins dans une juste mesure de rendre compte de l'écart à l'idéalité par rapport à un réacteur piston idéal (pour lequel le profil de charge aurait été en créneaux).

La **Figure 3-68** est une autre façon de représenter la charge d'un réacteur piston. Les profils correspondent à des concentrations à l'intérieur du réacteur (selon l'axe z) à différents temps. Au temps 0, la concentration est nulle en tout point du réacteur excepté au niveau de l'entrée ($z = 0$) qui correspond à la concentration d'alimentation. Lorsque le temps croît, les courbes de concentration se comportent comme des courbes de percée : le front se propage longitudinalement et la concentration augmente au sein du réacteur.

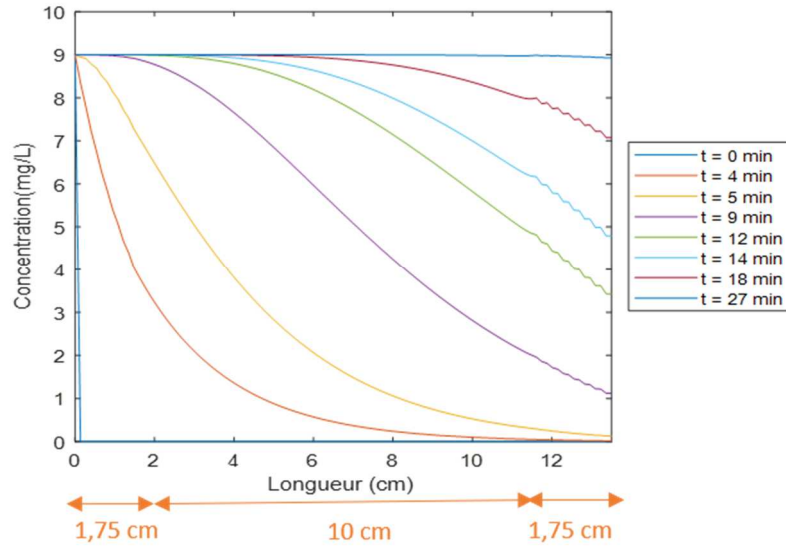


Figure 3-68 Évolution de la concentration selon z pour différents temps lors de la charge du réacteur piston. $q_v = 8,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $C_e = 9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Catalyseur : mousse de 16 mm - 20 PPI.

V.2.2 Modèle de convection-dispersion avec un terme source

L'ajout du terme source au modèle de convection-dispersion entraîne des modifications de l'écriture du modèle comme cela va être étayé ci-après. Le modèle défini est ensuite confronté à des résultats expérimentaux de photo-dégradation de la caféine dans le réacteur piston, effectués sous différentes conditions opératoires.

V.3.2.1 Établissement du modèle

La loi cinétique représentative de la vitesse de dégradation de la caféine dépend de la valeur de la concentration et de la VVLAER (**Équation 3-45**). L'atténuation du profil de VVLAER dans la profondeur du réacteur selon l'axe x , conduit à un gradient de concentration dans la profondeur. La présence du rayonnement sur toute la face incidente du photo-réacteur entraîne également une modification de la concentration dans le sens d'écoulement et donc un gradient selon l'axe z du fait de la convection forcée. Dans cette configuration, la concentration en caféine est une grandeur qui varie selon x et z et la loi cinétique locale s'exprime alors comme suit :

$$r(x, z, t) = -\alpha C(x, z, t)^\beta e_\lambda^a(x, t)^\gamma \quad \text{Équation 3-58}$$

La différence de concentration dans la profondeur induite par l'hétérogénéité de la VVLAER peut être à l'origine de diffusion dans la profondeur ce dont l'écriture du modèle doit rendre compte. Un modèle 2D s'avère alors a priori nécessaire pour décrire le fonctionnement du réacteur piston :

$$\frac{\partial C(x,z,t)}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C(x,z,t)}{\partial x^2} + D_z \frac{\partial^2 C(x,z,t)}{\partial z^2} - \frac{v_z}{\varepsilon_z} \frac{\partial C(x,z,t)}{\partial z} + r(x,z,t) \quad \text{Équation 3-59}$$

Où D_x est le coefficient de dispersion selon la profondeur du photo-réacteur x en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et r est la vitesse de réaction locale en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Elle est définie par m^3 de volume réactionnel.

Bien que ne représentant pas de difficulté majeure numériquement, l'Équation 3-59 est assez lourde à résoudre en raison notamment du terme source qui est non-linéaire. Tout en conservant la dépendance de la concentration en fonction de la profondeur, le problème peut être considérablement simplifié dès lors que l'on émet l'hypothèse que le phénomène de diffusion dans la profondeur est négligeable devant la convection forcée (selon z) et la dispersion longitudinale, ce qui s'écrit :

$$\frac{\partial C(x,z,t)}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C(x,z,t)}{\partial z^2} - \frac{v_z}{\varepsilon_z} \frac{\partial C(x,z,t)}{\partial z} + r(x,z,t) \quad \text{Équation 3-60}$$

Cette équation différentielle peut être traitée numériquement en considérant que le réacteur se comporte comme une association en parallèle de réacteurs piston élémentaires et indépendants, chacun d'eux étant soumis à des conditions d'irradiation différentes (**Figure 3-69**). Dans cette représentation, le fluide entrant dans le photo-réacteur se divise en filets qui progressent longitudinalement, mais sans se mélanger dans le sens de la profondeur. Le débit volumique d'entrée q_v est réparti dans les p réacteurs de débit volumique q_i : $q_i = \frac{q_v}{p}$.

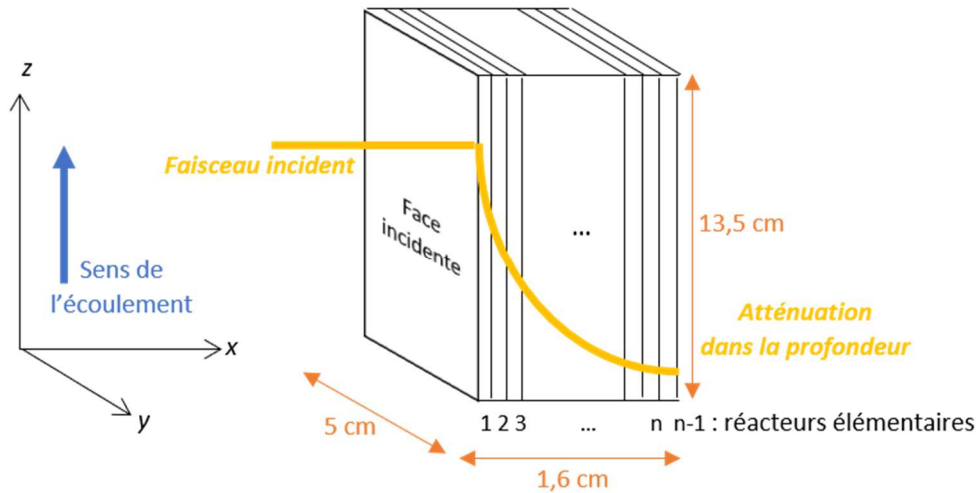


Figure 3-69 Schéma des réacteurs élémentaires formant le réacteur piston. Chaque réacteur, selon sa position dans le sens de la profondeur (x) reçoit un flux de photons moyen fixe donné par le profil de la VVLAER.

Chaque réacteur élémentaire reçoit un flux de photons différent selon son emplacement dans la profondeur : le réacteur le plus éloigné de la face incidente ne reçoit que très peu de photons. C'est le profil de la VVLAER qui renseigne sur le flux de photons que reçoit chaque réacteur élémentaire. Le profil de concentration en fonction du temps et de la position longitudinale pour un réacteur i à l'emplacement x_i est ainsi obtenu par la résolution de l'Équation 3-61 :

$$\frac{\partial c_i(z,t)}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 c_i(z,t)}{\partial z^2} - \frac{v_z}{\varepsilon_z} \frac{\partial c_i(z,t)}{\partial z} + r_i(z,t) \quad \text{Équation 3-61}$$

La vitesse de réaction du réacteur élémentaire i repéré par la côte x_i s'écrit :

$$r_i(z,t) = \alpha e_\lambda^a(x_i,t)^\beta C_i(z,t)^\gamma \quad \text{Équation 3-62}$$

Chaque réacteur élémentaire est ainsi modélisé par une équation 1D de convection-dispersion avec un terme source non linéaire (Équation 3-61). La méthode de résolution de cette équation est présentée en **annexe B**. Un schéma implicite a été employé car celui-ci est inconditionnellement stable. Une méthode itérative de résolution de l'équation a également été employée en raison de la présence du terme source non-linéaire. La concentration de sortie du réacteur est donnée par la moyenne arithmétique des concentrations de sortie des réacteurs élémentaires. Physiquement, cela se traduit par un rétrécissement de la section de passage du fluide ce qui est le cas en pratique car la sortie se fait par un tuyau de diamètre 1,6 mm (Figure 3-65). À la suite d'essais numérique successifs, le nombre de 20 réacteurs

élémentaires permet d'obtenir un résultat stabilisé c'est-à-dire non modifié par une augmentation du nombre de réacteurs élémentaires.

V.3.2.2 Validation sous irradiations constantes

Afin de tester le modèle (Équation 3-61 et 3-23), des expériences de photodégradation ont été réalisées dans le réacteur piston en faisant varier la densité de flux incidente et le débit volumique. Pour chaque expérience, le réacteur piston est préalablement mis en régime permanent (même concentration en entrée qu'en sortie). Une fois ce régime permanent atteint, le réacteur piston est irradié et la concentration de sortie du réacteur piston est mesurée.

Les évolutions temporelles en sortie du réacteur piston des concentrations expérimentales et simulées sont reportées en **Figure 3-70** pour différentes densités de flux incidentes. Comme pour la configuration RPA, une phase de régime transitoire et une phase de régime permanent apparaissent. Pour les différentes consignes de densités de flux appliquées, les profils simulés sont relativement proches des profils expérimentaux. Les écarts semblent augmenter pour les densités de flux plus faibles avec une surestimation du modèle par rapport aux données expérimentales. Ainsi, la modélisation établie consistant à découper le réacteur piston en une série de réacteurs élémentaires dans la profondeur sans échange de matière, est relativement satisfaisante pour représenter les réponses du piston sur la plage d'étude considérée. Le résultat est moins probant lorsque le réacteur est soumis à différents débits (**Figure 3-71**).

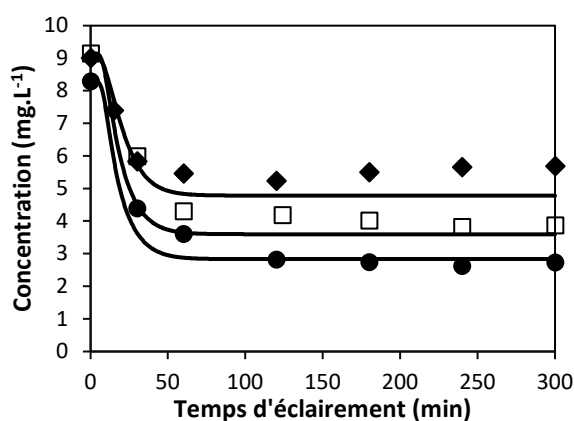


Figure 3-70 Évolution temporelle de la concentration en caféine en sortie du réacteur piston pour différentes consignes d'irradiation : 20 W.m^{-2} (◆) ; 45 W.m^{-2} (□) et 60 W.m^{-2} (●). Traits discrets = données expérimentales, traits continus = traits modélisés. $q_v = 2 \text{ mL.min}^{-1}$ et $8 < C_e < 9 \text{ mg.L}^{-1}$. Catalyseur : *mousse de 16 mm - 20 PPI*.

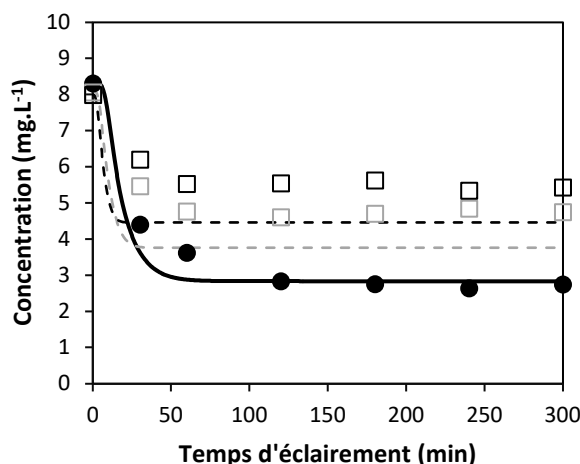


Figure 3-71 Évolution de la concentration en caféine en sortie du réacteur piston pour différents débits volumiques : $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (●) ; $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (□) et $6,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (□). Traits discrets = données expérimentales, traits continus = traits modélisés. $q_0 = 60 \text{ W/m}^2$ et $C_e \cong 8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Catalyseur : **mousse de 16 mm - 20 PPI**.

Au débit de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, le modèle est satisfaisant (cas précédent) mais en augmentant le débit (4 et $6,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), un écart apparaît entre le modèle et les données expérimentales. Dans ce cas, le modèle surestime à hauteur de 20% au maximum le taux d'abattement lorsque le régime permanent est atteint. Plusieurs éléments peuvent expliquer cet écart. Dans le modèle de convection-dispersion mis au point (**Équation 3-5917**), le coefficient de dispersion a été identifié pour des consignes d'alimentation du réacteur piston en échelon. Une injection de type impulsion aurait été plus précise pour analyser les écarts préalablement mentionnés, entre le modèle d'écoulement et les données expérimentales en fin de chargement. Une autre explication est sans doute liée au fait de ne pas avoir considéré, dans cette approche simplifiée, le coefficient de diffusion selon x . En effet, la concentration étant hétérogène dans la profondeur en raison de l'hétérogénéité de la VVLAER dans la profondeur, des gradients de concentration sont présents selon x et induisent un phénomène de diffusion selon x qui n'a pas été pris en compte. Cette diffusion qui tend à homogénéiser le champ de concentration selon la profondeur est néanmoins difficile à appréhender qualitativement. Son estimation nécessite de fait la résolution numérique de l'**Équation 3-59**.

Compte tenu des résultats obtenus, le choix a été fait de poursuivre le travail numérique sur le réacteur piston en conservant les hypothèses simplificatrices adoptées.

V.3.2.3 Exploitation du modèle

Dans cette sous-partie, le modèle est exploité dans la gamme opératoire valable, pour visualiser l'évolution spatio-temporelle de la concentration dans le réacteur piston notamment dans le sens de la profondeur. Celle-ci est représentée sur la **Figure 3-72** à différents temps pour une concentration d'alimentation de 9 mg.L^{-1} et un débit volumique d'entrée de 2 mL.min^{-1} . Ces temps sont l'instant initial, deux temps en régime transitoire et un temps lors du régime permanent. À l'instant initial ($t = 0 \text{ min}$), la concentration en tout point du réacteur est égale à la concentration d'alimentation. Aux instants de 6 et 12 min, le régime est transitoire et la concentration entre ces deux instants varie spatialement dans le photo-réacteur. Le régime permanent de la photo-dégradation est représenté à $t = 180 \text{ min}$.

Quel que soit l'instant, on observe qu'entre 0 et 1,75 cm (selon l'axe z quel que soit x) la concentration est égale à la concentration d'alimentation. Cet emplacement est celui de la zone 1 (**Figure 3-66**) dans laquelle le média poreux n'est pas présent, la concentration reste donc égale à la concentration d'alimentation. Lors du régime transitoire de photo-dégradation ($t = 6$ et 12 min), une chute de la concentration se produit à la fois selon l'axe longitudinal z et selon la profondeur x . Ces gradients de plus en plus importants au cours du temps, sont liés à la dégradation de la caféine qui se produit selon ces deux axes. D'une part, la solution d'entrée se déplace en continu dans le piston dans le sens longitudinal en même temps qu'elle se photo-dégrade (dans la zone 2, comprise entre $z = 1,75 \text{ cm}$ et $z = 11,75 \text{ cm}$). D'autre part, la caféine se photo-dégrade dans le sens de la profondeur et ce de façon non uniforme en raison de la VVLAER qui varie dans la profondeur du réacteur comme illustré sur la **Figure 3-69**. La VVLAER a en effet des valeurs élevées proches de la paroi incidente et de plus en plus faibles en s'éloignant de la paroi incidente selon x . Ainsi, plus la solution de caféine est proche de la paroi incidente, plus son taux d'abattement est élevé. D'ailleurs, quel que soit l'instant, la concentration au niveau de la face arrière du photo-réacteur (en $x = 13,5 \text{ cm}$ et selon z) reste proche de la concentration d'entrée. En effet, la VVLAER est quasi nulle à ce niveau du réacteur. On note également que lors du régime transitoire, la concentration est plus élevée en sortie du piston qu'au centre (quel que soit x), ce qui est dû au fait que ce n'est pas une zone réactionnelle (c'est la zone 3). La concentration dans cette zone va donc diminuer plus lentement que dans la zone réactionnelle, le temps que le front de solution de caféine dégradée l'atteigne. Une fois le régime permanent atteint (présenté à $t = 180 \text{ min}$), la répartition de la concentration dans le piston n'évolue plus dans le temps. Elle est caractérisée par une forte

inhomogénéité selon x et z pour les raisons évoquées pour le régime transitoire à savoir : profil de la VVLAER hétérogène selon x et déplacement continu du front de caféine photo-dégradée selon z .

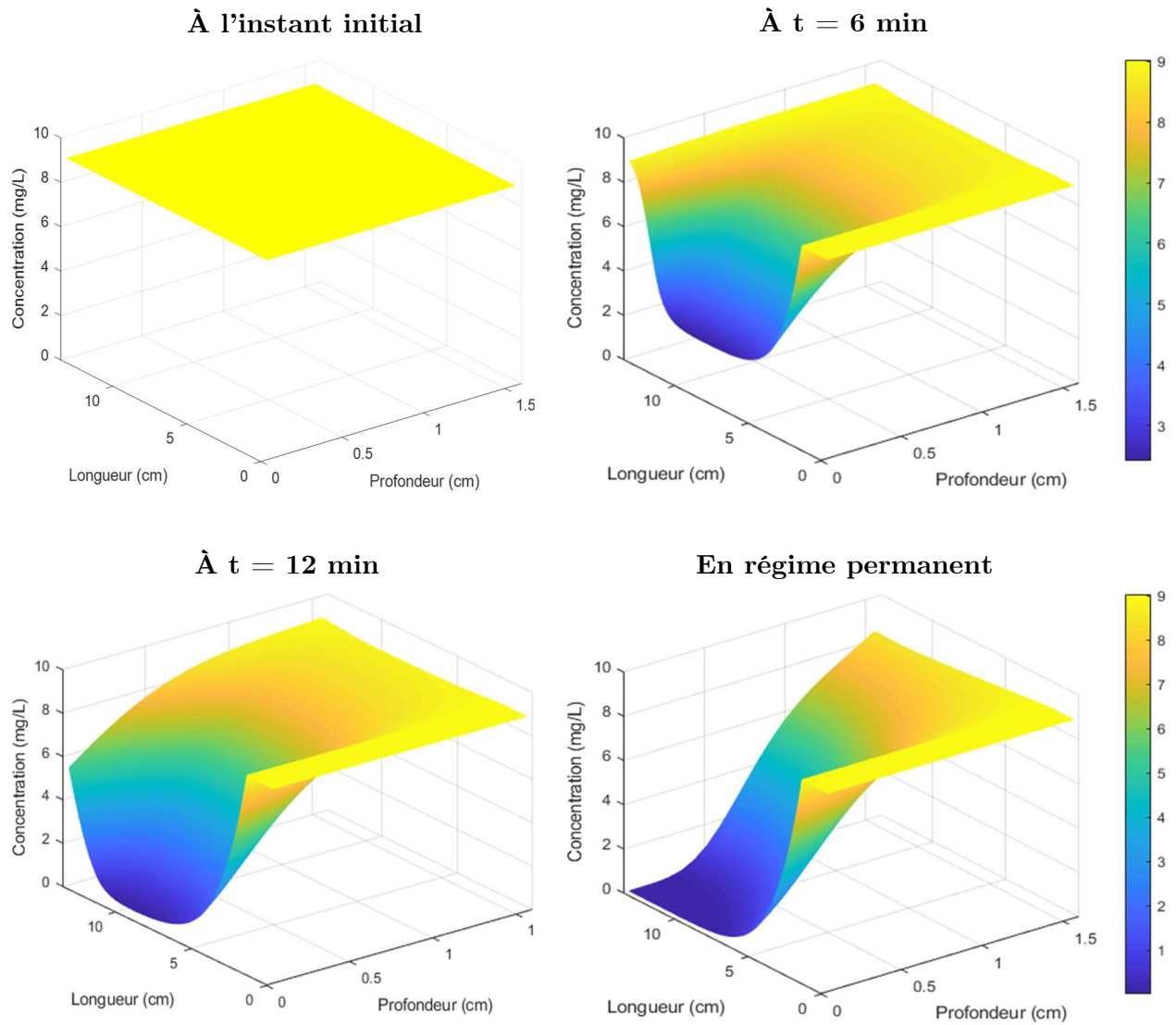


Figure 3-72 Variation dans l'espace des concentrations pour différents temps, à l'instant initial (0 min), en régime transitoire (6 min et 12 min) et en régime permanent (180 min). $q_0 = 40 \text{ W.m}^{-2}$; $q_v = 2 \text{ mL.min}^{-1}$ et $C_e = 9 \text{ mg.L}^{-1}$.

À titre illustratif, les différences de variation spatiale en régime permanent entre deux consignes en densité de flux sont représentées sur la **Figure 3-73**. La nappe de concentration chute de façon plus importante (en x comme en z) lorsque la densité de flux augmente ce qui est cohérent.

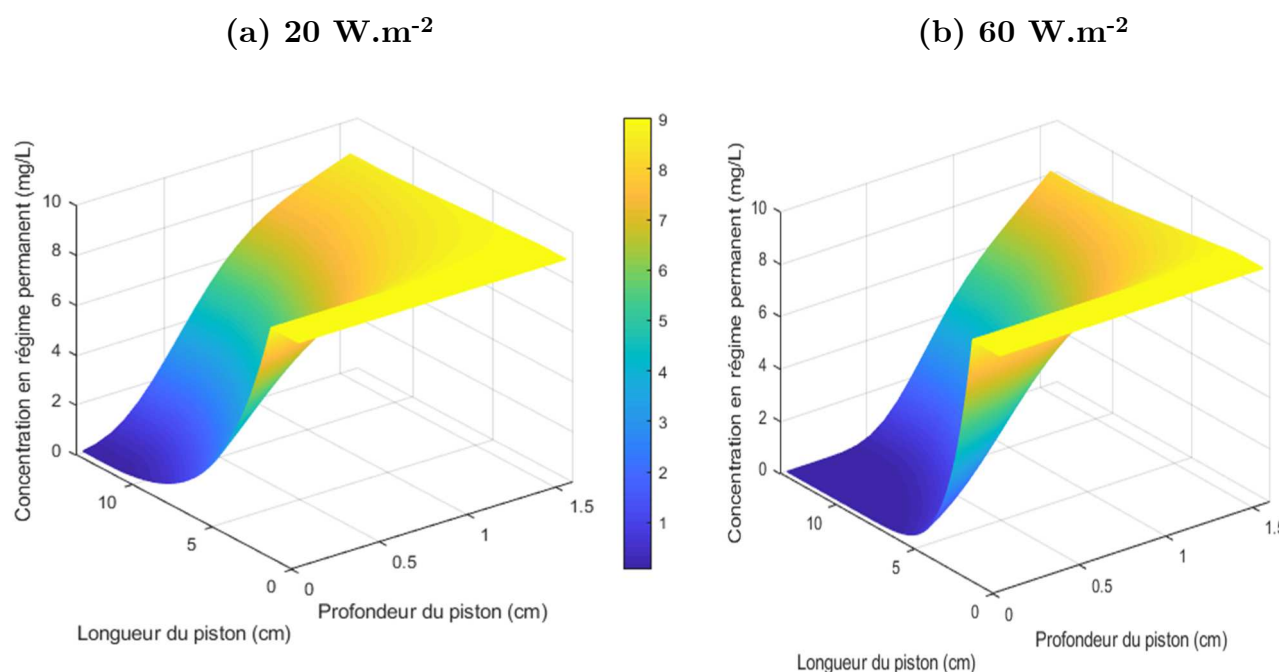


Figure 3-73 Variation dans l'espace des concentrations en régime permanent ($t = 180 \text{ min}$) pour différentes densités de flux : (a) 20 W.m^{-2} et (b) 60 W.m^{-2} . $q_v = 2 \text{ mL.min}^{-1}$ et $C_e \cong 9 \text{ mg.L}^{-1}$. Catalyseur : mousse de 16 mm - 20 PPI.

V.2.3 Application aux conditions d'irradiation dynamique

Des expériences de photo-dégradation en conditions dynamiques d'irradiation (les quatre journées types) ont été menées dans le réacteur piston pour appliquer le modèle à des conditions d'irradiation proches des fluctuations réelles de l'ensoleillement. Un débit de 2 mL.min^{-1} a été appliqué. Les évolutions des concentrations de sortie du piston, expérimentales et simulées, sont fournis en **Figure 3-74**. Pour rappel, pour obtenir la concentration simulée en sortie du réacteur piston, et donc la comparer à l'évolution de la concentration expérimentale, les concentrations simulées en sortie (en $z = 13,5 \text{ cm}$) sont moyennés selon x à chaque instant.

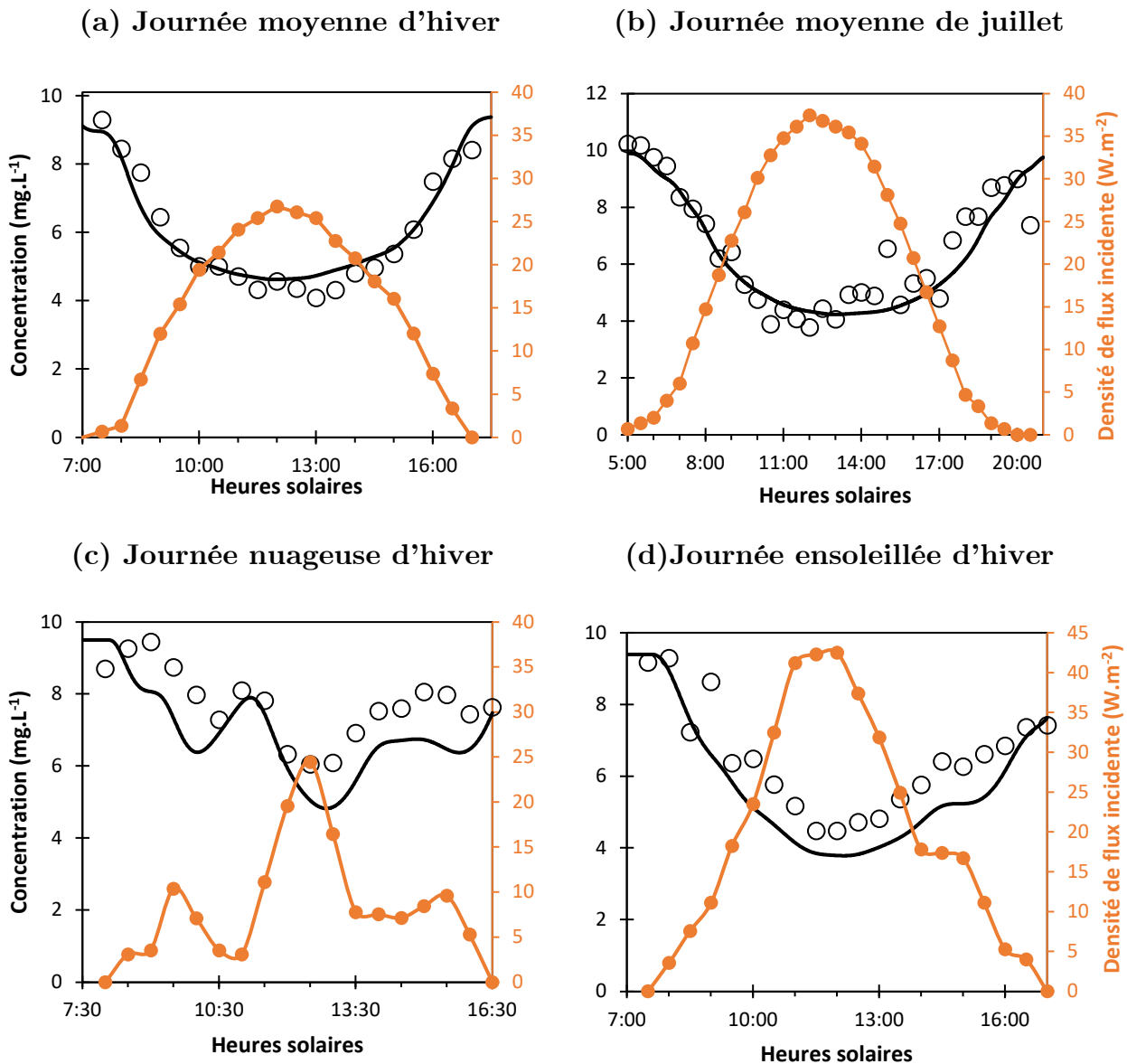


Figure 3-74 Évolution de la concentration en caféine au cours du temps en réacteur piston pour des densités de flux incidentes variables avec $q_v \approx 2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $C_e \approx 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Concentrations expérimentales (\circ) et calculées (-). (a) Journée type de décembre (b) Journée type de juillet (c) Journée nuageuse de décembre (d) Journée ensoleillée de décembre. Catalyseur : mousse 16 mm - 20 PPI.

Dans le cas des consignes moyennes d'hiver et d'été, les points expérimentaux varient avec la densité de flux incidente, de la même façon que pour les résultats du RPA. Pour ces cas, les données numériques représentent correctement les données expérimentales. Dans le cas des consignes plus fluctuantes, les concentrations en sortie du réacteur piston fluctuent également comme la source. Dans ces deux cas (journées nuageuse et très ensoleillée de décembre), les données numériques ont des allures cohérentes bien qu'elles surestiment les valeurs expérimentales avec un écart relatif maximal de 20%. Cet écart peut là encore

s'expliquer par le fait de ne pas avoir considéré le phénomène de la diffusion dans la profondeur. Le modèle est néanmoins très satisfaisant pour décrire la réponse du photoréacteur piston soumis à des consignes d'irradiation dynamique de journées moyennes (hiver/été) et reste relativement satisfaisant lorsque les consignes sont plus fluctuantes (journée nuageuse). Le front de caféine qui entre dans le réacteur piston réagit de façon hétérogène dans la profondeur tout en se déplaçant par convection forcée longitudinalement. Lors de conditions dynamiques d'irradiation, au fur et à mesure que le front se déplace, la densité de flux incidente varie. Par conséquent, le front reçoit une consigne différente selon sa progression sur l'axe longitudinal au contraire d'une condition constante de traitement où le piston subit la même consigne tout au long de l'axe longitudinal. Le modèle mis au point rend ainsi compte des variations dynamiques de la consigne d'irradiation.

V.4 Comparaison RPA/piston

Grâce aux modèles établis, la comparaison des capacités de traitement du média supporté peut être effectuée entre les configurations RPA et piston. Pour ce faire, des réacteurs géométriquement identiques ont été définis pour pouvoir comparer les capacités de traitement des deux configurations. Les caractéristiques géométriques des réacteurs identiques définis pour les simulations sont renseignées dans le **Tableau 3-19**. Les capacités de traitement en régime permanent de ces réacteurs, l'un en configuration piston, l'autre parfaitement agité, sont fournies dans le **Tableau 3-20** pour un panel de consignes opératoires et pour une concentration d'alimentation en caféine de 10 mg.L⁻¹. L'objectif étant de couvrir une gamme large de densités de flux et de débits volumiques.

	V_r (mL)	V_{sol} (mL)	S_r (cm ²)	e (cm)
Géométries	70	98	50	1,6

Tableau 3-19 Réacteurs RPA et piston simulés pour la comparaison de leurs capacités de traitement. Catalyseur : mousse 16 mm - 20 PPI.

	2 mL.min ⁻¹				6 mL.min ⁻¹	
	20 W.m ⁻²		40 W.m ⁻²		40 W.m ⁻²	
	RPA	Piston	RPA	Piston	RPA	Piston
Concentration en RP (mg.L⁻¹)	4,47	5,81	2,88	3,69	5,95	7,11
Capacité de traitement instantanée (kg.s⁻¹)	1,84×10 ⁻¹⁰	1,40×10 ⁻¹⁰	2,37×10 ⁻¹⁰	2,10×10 ⁻¹⁰	2,70×10 ⁻¹⁰	1,93×10 ⁻¹⁰

Tableau 3-20 Comparaison entre un RPA et un piston de volumes identiques pour différentes conditions opératoires (variations du débit volumique ou de la densité de flux). $C_e = 10$ mg.L⁻¹. Catalyseur : mousse 16 mm - 20 PPI.

Le réacteur parfaitement agité a une capacité de traitement plus importante que son équivalent en réacteur piston, quelles que soient les conditions opératoires. Ainsi pour dégrader davantage de caféine en utilisant le photo-catalyseur supporté (mousse de 16 mm et 20 PPI), la configuration RPA serait à privilégier. Il est difficile de comparer de tels résultats à la littérature. Théoriquement, en cinétique homogène, le réacteur piston est plus performant que son équivalent en réacteur parfaitement agité ce quel que soit l'ordre de la réaction (Villiermaux, 1994). Nos résultats ne sont donc pas en accord avec le comportement d'un réacteur chimique en phase homogène. Il convient de rappeler la différence de comportement. En cinétique homogène, les réactifs sont introduits simultanément en entrée du piston et réagissent entre eux le long de ce dernier. Dans le cas de la photocatalyse hétérogène, la caféine est introduite à l'entrée du piston mais réagit une fois en contact avec le média à la fois selon x et selon z (cf section V.3.2.3). Le principe de fonctionnement diffère donc fortement entre ces deux systèmes.

Conclusion

Ce chapitre s'est focalisé sur l'utilisation du photo-catalyseur dioxyde de titane dans un procédé de photo-dégradation fonctionnant en mode continu. Des montages expérimentaux propres aux deux mises en forme du photo-catalyseur ont été conçus. Dans le cas de la suspension, un système de séparation par décantation a été mis au point, permettant contenir les particules de TiO_2 dans le photo-réacteur en mode continu et ainsi de le réutiliser successivement. Cette réutilisation de la suspension a nécessité de fixer une échelle de temps de la réutilisation afin que les performances photo-catalytiques ne se dégradent pas. Concernant le matériau supporté, il offre des performances intéressantes sans altération de ses capacités de traitement au cours de plusieurs cycles de traitement. Permettant de lever le verrou lié à la séparation du catalyseur, ce matériau macroporeux fonctionnalisé par du TiO_2 est donc très prometteur.

L'acquisition d'un ensemble de résultats expérimentaux de photo-dégradation de la caféine a permis de caractériser le fonctionnement de réacteurs de photo-dégradation en mode continu. Deux configurations ainsi que deux mises en forme du photo-catalyseur ont été testés, un réacteur parfaitement agité ainsi qu'un réacteur piston dans le cas de la mousse TiO_2 . L'application de consignes d'irradiation dynamique de traitement a permis d'étudier la dynamique de réponse des deux configurations. Ces consignes ont été définies de manière à

traduire le caractère fluctuant (passage nuageux, etc.) et les différences d'amplitudes selon les saisons (été-hiver) auquel un procédé solaire est soumis. Lors de l'application de consignes d'irradiation dynamique de traitement, les réacteurs (RPA ou piston) se sont avérés évoluer de façon inversement proportionnelle à la densité de flux appliquée. Les réponses très sensibles aux conditions d'irradiation, varient de façon très rapide. À notre connaissance, de tels résultats - étude de photo-réacteurs ouverts RPA ou piston soumis à des consignes dynamiques, sont les premiers obtenus dans la littérature sur le traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène.

Des modèles ont été développés pour rendre compte du fonctionnement des réacteurs. Des consignes opératoires (débit volumique, irradiation constante, concentration d'entrée) ont été appliquées pour valider et conforter nos choix de modèles. Cette approche a permis d'estimer et de comparer les efficacités photo-catalytiques des deux médias. Le média supporté a révélé avoir une efficacité photo-catalytique supérieure à celle de la suspension. Il s'est donc avéré autant d'un point de vue technique que scientifique, que l'usage de la mousse est préférable à celui de la suspension.

Les modèles établis sont constitués d'un modèle hydrodynamique (RPA ou piston) et d'un modèle cinétique empirique établi à partir d'expérimentations en RPA fermé. Le modèle cinétique repose sur un modèle radiatif permettant d'inclure la part des photons absorbés localement par le milieu réactif dans l'écriture de la loi de vitesse. L'objectif du modèle cinétique est que les paramètres identifiés soient indépendants des considérations géométriques et de la concentration en photo-catalyseur ou du PPI. Sur le long terme, la mise au point de tels modèles a pour but de permettre le développement de réacteurs solaires de dépollution de l'eau en fonctionnement continu à une échelle pilote ou industrielle (Li puma, 2005). Les modèles ont été développés à l'échelle du laboratoire et une prochaine étape serait de les valider à l'échelle pilote et en conditions solaires réelles. Le passage à l'échelle solaire implique de prendre en compte dans le modèle radiatif les caractéristiques de la ressource solaire à savoir son caractère diffus ou collimaté et son rayonnement polychromatique. La méthode développée qui s'appuie sur la résolution de l'ETR par la méthode de Monte Carlo est néanmoins bien adaptée à une extension qui prenne en compte les caractéristiques du rayonnement solaire. De tels modèles peuvent également permettre, outre une meilleure compréhension de mécanismes en jeu, l'extrapolation et la prédiction des capacités de traitement d'une unité ainsi que son dimensionnement.

Chapitre 4

Procédé hybride de photocatalyse hétérogène et d'adsorption en fonctionnement continu

Introduction

L'association photo-catalyseur/adsorbant a pour but de conférer au média une fonction de stockage du polluant en plus de sa fonction de photo-dégradation. Cette fonction de stockage joue un rôle primordial en l'absence (ou diminution) de source d'irradiation comme cela se produit en conditions réelles d'ensoleillement (cycles jour-nuit, passages nuageux, etc.). Dans le cas d'un procédé fonctionnant en mode continu, elle permet de continuer de retirer de l'effluent à traiter le polluant grâce au phénomène d'adsorption. Dès lors que la source d'irradiation est de nouveau suffisamment disponible, le photo-catalyseur a pour objectif double de produire des radicaux pour dégrader les polluants à savoir – les polluants en phase liquide selon un mode décrit dans le chapitre 3 et, ceux stockés sur l'adsorbant - afin de le régénérer et ainsi lui permettre à nouveau d'adsorber le polluant lors du cycle suivant. L'utilisation de ce composite bi fonctionnel a donc pour visée, à termes, de répondre à la problématique de gestion de l'intermittence et/ou de la discontinuité de la ressource solaire dans le cas d'un procédé solaire de photocatalyse hétérogène en mode continu. Cette problématique a très peu été étudiée dans la littérature sur les procédés solaires de photo-oxydation comme cela a été étayé lors du chapitre bibliographique (sections I.3 et II.6). Ce chapitre vise ainsi d'une part, à acquérir des données expérimentales sur le média composite afin d'observer et d'analyser la réponse du photo-réacteur et d'autre part, de mettre en évidence, par des expériences dédiées, la capacité du composite à photo-dégrader et à se régénérer au cours de cycles d'irradiation.

Ce composite, sous forme de particules, est constitué d'une association entre le dioxyde de titane utilisé lors des précédents chapitres et du charbon actif. Il a été déposé sur une mousse d'alumine (comme dans le cas de la mousse TiO_2) afin de s'affranchir de la problématique de séparation effluent/catalyseur.

Dans un premier temps, la capacité d'adsorption de la mousse composite est mise en évidence par la détermination de l'isotherme d'adsorption. Un protocole de régénération sans traitement thermique de la mousse composite est également présenté. Des tests préliminaires de mise en régime permanent du réacteur ouvert contenant la mousse composite, sont effectués et analysés.

Les sections suivantes concernent l'utilisation du média composite en réacteur ouvert sous conditions d'irradiation contrôlées. La première section consiste en une étude préliminaire de la réponse du réacteur pour mettre en évidence l'activité photo-catalytique de la mousse composite. La deuxième partie consiste en l'application de cycles dit de charge (sans lumière) / décharge (avec lumière) à durées fixes, afin de mettre en évidence les phénomènes de saturation et/ou de régénération de la mousse composite au cours des cycles d'irradiation. Enfin la dernière section, en se basant sur les principaux résultats de ce chapitre, propose une discussion et liste les verrous à lever. Ces derniers concernent la quantification et la distinction des phénomènes couplés d'adsorption et de photocatalyse.

I Capacités d'adsorption et régénération du composite

La capacité d'adsorption et la possibilité d'assurer une régénération de la mousse composite en dehors de la voie classique par traitement thermique de l'adsorbant, sont d'abord présentées. Pour ce faire, l'isotherme d'adsorption de la mousse composite a été effectuée à plusieurs reprises sur le même matériau en réacteur fermé. À l'issue d'une isotherme d'adsorption, la mousse composite chargée en caféine est soumise à une opération dite de régénération. Elle consiste à alimenter le réacteur fonctionnant en mode continu avec de l'eau pure tout en appliquant une consigne maximale d'irradiation.

Dans un second temps, une expérience préliminaire de mise en régime permanent du réacteur ouvert est effectuée. Pour ce faire, le réacteur est alimenté d'une solution de caféine alors qu'il contient initialement de l'eau et la mousse composite régénérée. Des comparaisons entre la mise en régime permanent du réacteur sans la présence de l'adsorbant et en présence de l'adsorbant sont effectuées.

I.1 Mousse alvéolaire d'alumine revêtue de composite dioxyde de titane-charbon actif

I.1.1 Élaboration des particules de composite

Le composite charbon actif-dioxyde de titane a été élaboré par un procédé de mécanosynthèse par Enrique Ribeiro lors de ses travaux de thèse menés en parallèle des miens (Ribeiro et al., 2020). Le dioxyde de titane utilisé est l'aeroperl filtré, présenté en section II.1.1 du chapitre 2. Le charbon actif utilisé est le charbon actif commercial, Pica SP23 (de chez Pica), de taille millimétrique.

Lors de l'élaboration par mécanosynthèse, 10 g de poudres sont introduits dans une enceinte en zircone (de 45 mL de volume) avec 100 g de billes en zircone de 3 mm de diamètre. La fraction massique initiale est de 5 % en charbon actif. La vitesse de broyage est de 400 RPM et la durée de broyage de 10 h. Des cycles de 15 min de broyage et de 5 min de pause sont appliqués afin de préserver les propriétés originelles des deux matériaux. Cela permet d'éviter l'amorphisation des phases cristallines du TiO_2 (Ribeiro et al., 2020). Il a été montré que la fraction massique initiale est conservée à la suite du broyage et que le composite présente une répartition homogène des deux constituants (Ribeiro et al., 2020). Sa distribution de taille est centrée sur 3 μm . Des premiers essais ont montré que l'étape de séparation sur ces composites sous forme de suspension était particulièrement délicate. Cela est certainement lié d'une part à la nature hydrophobe du charbon qui a tendance à rester en suspension, et d'autre part, au fait que les particules de composite sont plus fines que le TiO_2 seul.

I.1.2 Composite supporté

Afin de s'affranchir de la problématique de séparation du média photo-catalytique de l'effluent traité lors d'un fonctionnement en réacteur ouvert, le composite sous forme de poudre été déposé sur une mousse alvéolaire d'alumine de 30 PPI et de 11 mm d'épaisseur selon le même protocole de dépôt que celui présenté dans le chapitre 2 (section II.1.2). En revanche, et afin d'éviter une activation supplémentaire du réseau poreux carboné, la calcination après dépôt est réalisée sous azote à 500°C pour le composite, et non sous air à 600°C comme pour la mousse de TiO_2 . Le dépôt a été réalisé par l'entreprise CTI (Céramique Technique Industrielles) qui ne divulgue pas son savoir-faire. Ainsi, la masse exacte de

composite déposée n'est pas connue et le choix par la suite a été fait d'exprimer les quantités en caféine adsorbé par unité de surface macroporeuse développée par la mousse. Ce choix, déjà effectué précédemment dans le cas des médias 2D produits par la société Alshrom (Kacem et al., 2015 ; Majdi Kacem, 2015), permet de s'affranchir d'une connaissance mal maîtrisée de la composition d'un média photo-catalytique et d'adopter une grandeur qui fait sens comme référence dans le cas de réactions catalytiques. La surface macroporeuse est définie comme la surface externe. Dans le cas des mousses, cette surface peut être estimée à partir d'une corrélation empirique issue de travaux de caractérisation réalisés par tomographie (Topin, 2006) :

$$S_v = \frac{3,03}{D_p} \quad \text{Équation 4-63}$$

Où S_v est la surface développée en m^2 de mousse par m^3 de volume apparent de mousse et D_p est le diamètre des brins de la mousse en m. D_p est compris entre 300 et 1300 μm comme illustré sur la **Figure 4-75** dans le cas de la mousse TiO_2 de 30 PPI. Le volume apparent de la mousse est calculé à partir de ses dimensions apparentes. Connaissant le volume apparent de la mousse, la surface de la mousse est estimée approximativement à une valeur moyenne de 3420 cm^2 .

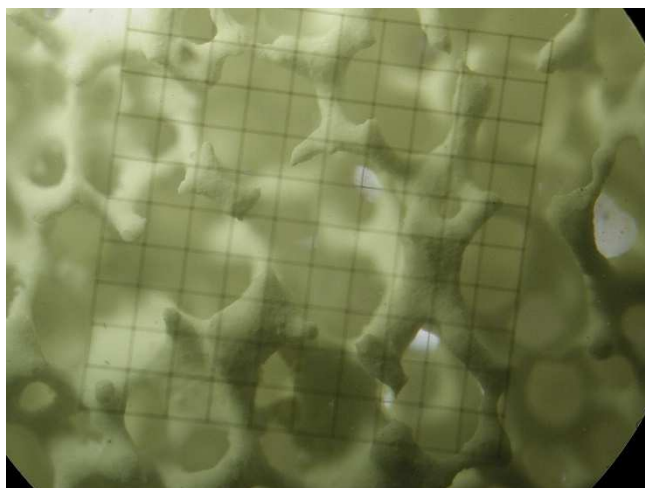


Figure 4-75 Photographie de la mousse TiO_2 de 30 PPI. Maille du quadrillage de 500 μm .

I.2 Isotherme d'adsorption en réacteur fermé et régénération

La capacité d'adsorption de la mousse composite a été déterminée par la réalisation d'isothermes dont le protocole est fourni dans cette section. De manière très générale, l'adsorption désigne le phénomène de surface lors duquel une molécule passe de la phase fluide (gazeuse ou liquide) à une phase adsorbée. L'adsorbat établit des liaisons avec les sites de surface de l'adsorbant. C'est par un bilan matière établi sur la phase liquide, que la quantité de matière effectivement adsorbée est déterminée. L'adsorption a lieu sur les surfaces externe et interne de l'adsorbant (celles du réseau poreux). Deux types d'adsorption existent (Yang, 1987), la chimisorption lorsque les liaisons établies entre l'adsorbat et l'adsorbant sont covalentes, et la physisorption lorsque les interactions sont électrostatiques donc plus faibles (tels que des interactions de type Van Der Waals). La réversibilité du phénomène d'adsorption, également appelé désorption, a lieu par une modification des conditions d'équilibre. Dans le cas d'un gaz, c'est la pression qui est généralement modifiée (Yang, 1987) et dans le cas d'un liquide par une modification de la température (Miguet, 2015). Il est donc essentiel dans notre cas, de réaliser plusieurs isothermes d'adsorption successivement à la suite d'un protocole dit de régénération, ceci afin de vérifier la réalité de la réversibilité du processus d'adsorption pour le couple adsorbant/adsorbat sélectionné.

I.2.1 Protocoles

Les isothermes d'adsorption de la mousse composite ont été réalisées en réacteur fermé. Le banc expérimental est similaire à celui utilisé pour la mousse composite TiO_2 (présenté en section I.3.2, chapitre 3) qui peut être utilisé en mode batch ou en mode continu (illustration rappelée sur la **Figure 3-45**). Pour rappel, en mode batch, la solution de polluant circule en boucle fermée et traverse la zone réactionnelle au niveau du photo-réacteur. Le réacteur est parfaitement agité comme montré en section I.4.3 du chapitre 3.

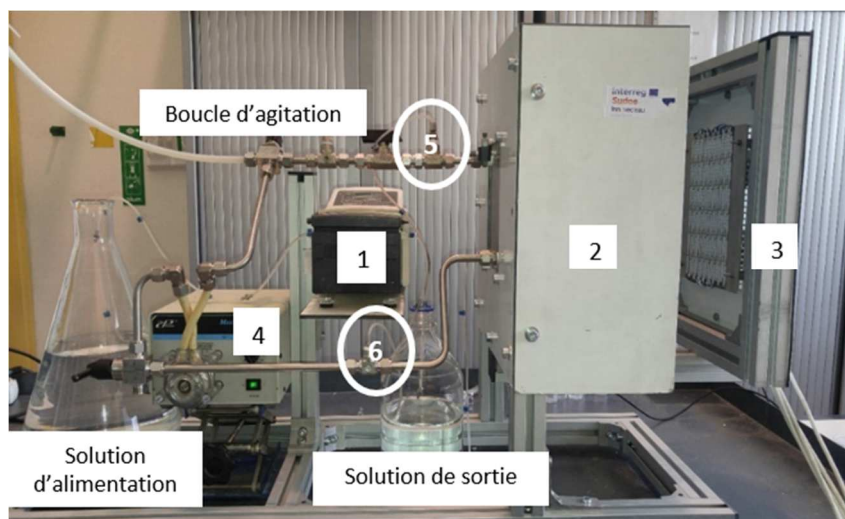


Figure 4-76 Photographie du réacteur dans le cas des mousses. 1 : Pompe péristaltique d'alimentation ; 2 : Enceinte opaque et photo-réacteur ; 3 : panneau de DEL ; 4 : Pompe péristaltique d'agitation ; 5 : connexion d'entrée ; 6 : connexion de sortie.

Le support permettant de fixer la mousse dans le photo-réacteur a été ajusté pour une épaisseur de 11 mm. Le volume de solution circulant dans le réacteur fermé contenant le composite est par conséquent légèrement réduit par rapport au cas de la mousse alvéolaire de 16 mm. Il est estimé à 266 mL (contre 270 mL dans le cas de la mousse TiO_2 étudiée). Sur la **Figure 4-77**, est illustré la mousse composite placée sur son support ajusté dans le photo-réacteur.

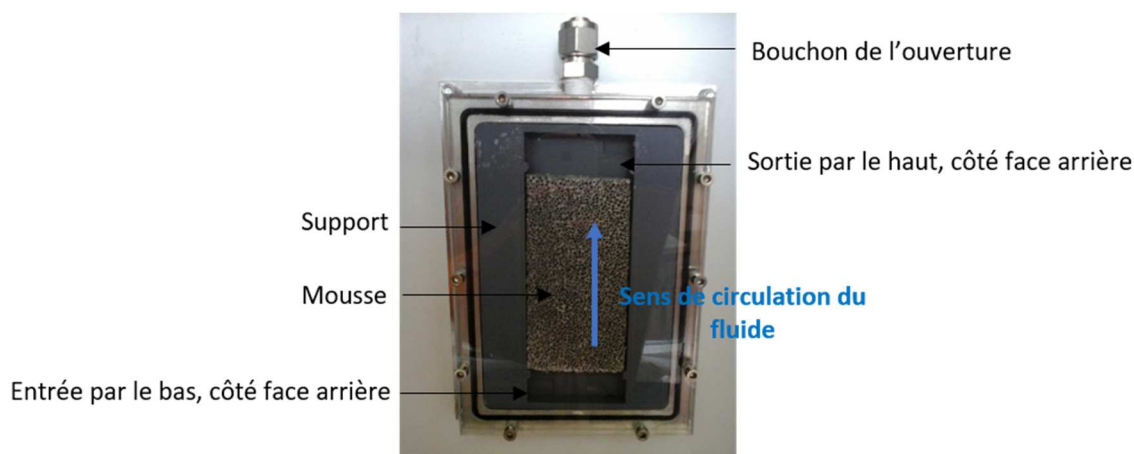


Figure 4-77 Mousse composite de 30 PPI-11 mm placée dans le photo-réacteur.

Les points de l'isotherme d'adsorption sont obtenus en injectant toutes les 6 heures une nouvelle quantité de caféine dans le réacteur. Le réacteur contient initialement de l'eau, et à $t = 0$ min, à l'aide de la pompe, la première injection de caféine d'un volume de 10 mL très concentré (soit à 500 mg.L^{-1} , soit à 750 mg.L^{-1}) est réalisée. Puis, 2 mL d'eau pure sont

injectés pour rincer le tuyau et s'assurer d'injecter la totalité de la caféine. Lors des injections, le système normalement fermé, est ouvert pour évacuer le volume équivalent (par l'ouverture positionnée en haut du photo-réacteur comme illustré sur la **Figure 4-77**). Des prélèvements d'un volume total égal à celui injecté (12 mL) sont faits au moyen d'une vanne de manière à travailler à volume constant. La durée de 6 heures a été fixée pour la réalisation d'un point de l'isotherme. Deux points de l'isotherme sont réalisés par jour. La solution est retirée du réacteur le soir et réintroduite le lendemain matin afin que le polluant et l'adsorbant ne soient pas en contact. Le domaine d'investigation est limité à une concentration maximum de 10 mg.L⁻¹ de caféine, valeur correspondant à la concentration maximum de ce composé utilisée dans les expériences de cyclage.

À l'issue de l'isotherme d'adsorption, le matériau est mis à régénérer (64 heures au total). Pour ce faire, le réacteur est opéré en mode continu par une alimentation d'eau et le panneau de DEL est réglé à la densité de flux maximale de 110 W.m⁻². Ce type de régénération ne s'effectue pas dans les conditions standards de régénération d'un adsorbant qui sont celles d'un traitement thermique effectué à une température de plusieurs centaines de °C (sous air ou sous vide) (Le Cloirec, 2017). Il est néanmoins volontairement adopté afin d'avoir une première réponse sur des possibilités de régénération du composite lié à un abaissement de la concentration dans la phase liquide, entraînant de la désorption, et/ou un mécanisme photocatalytique lié à la présence de TiO₂ dans le composite.

I.2.2 Résultats

Trois isothermes d'adsorption successives ont été réalisées. Les isothermes d'adsorption 1 et 2 ne comptent que 6 points d'adsorption et l'isotherme d'adsorption 3 compte 10 points d'adsorption (2 par jours). Entre chaque isotherme d'adsorption, l'étape de régénération est menée. Les résultats sont reportés sur la **Figure 4-78** en mg de caféine par surface macroporeuse de composite.

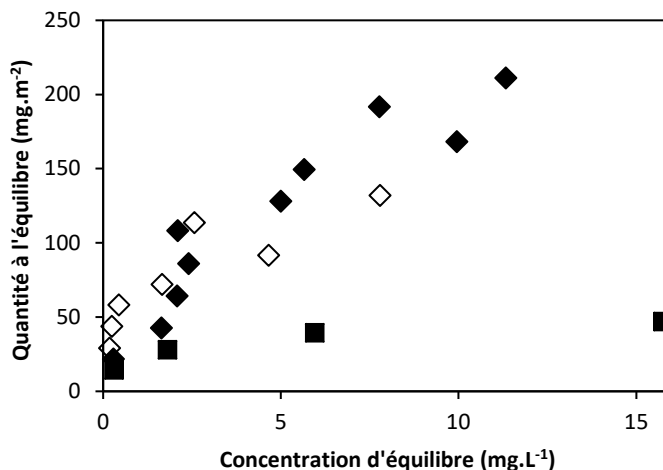


Figure 4-78 Isothermes d'adsorption de la caféine sur la mousse composite 30 PPI-mm d'épaisseur. À température ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) et pression (1013,25 hPa) ambiantes. Isotherme 1 (■) ; isotherme 2 (◇) et isotherme 3 (◆).

L'isotherme d'adsorption 1 diffère des isothermes d'adsorption 2 et 3. Ceci a été attribué au fait que la mousse composite comportait probablement des impuretés liées aux processus d'élaboration et de dépôt (notamment l'agent filmogène utilisé lors du dépôt sur le support) et susceptibles d'altérer fortement l'accessibilité du réseau poreux. En revanche, les isothermes d'adsorption 2 et 3 présentent la même tendance. Ainsi à la suite d'une étape de régénération, le composite semble retrouver une capacité d'adsorption stabilisée. De plus, les premiers points de chaque isotherme d'adsorption tracée sont identiques. Cela signifie qu'à l'issue de la régénération, le composite retrouve sa capacité d'adsorption initiale. La caféine adsorbée dans le réseau poreux de la mousse est donc éliminée lors de l'étape de régénération. Plusieurs hypothèses peuvent être adoptées concernant le mécanisme. La proximité entre le TiO_2 et le charbon permet par l'action du TiO_2 , une dégradation de la caféine adsorbée. D'après la littérature (cf section I.1.1 chapitre 3) la caféine est très peu minéralisable donc des sous-produits sont a priori formés. L'hypothèse peut alors être faite que les sous-produits formés soit s'adsorbent sur le composite, soit n'ont pas d'affinité particulière avec celui-ci. Dans ce dernier cas, ils sont évacués car la régénération a lieu lors d'un fonctionnement en mode continu. Dans le cas où ils sont adsorbés, il est possible qu'ils s'accumulent sur le long terme et altèrent progressivement la capacité d'adsorption du matériau composite. Une autre possibilité, est la simple désorption de la caféine du charbon actif du fait de la différence entre : la concentration dans la phase liquide correspondant à l'équilibre avec la phase adsorbée, et la concentration dans la phase liquide proche de zéro (du fait de la circulation d'eau pure lors de la régénération). La possibilité que le charbon désorbe spontanément par

un abaissement de la concentration en phase liquide est rarement référencé dans la littérature. Cette option a néanmoins été mis en évidence expérimentalement par Thomas Janin lors de ces travaux de thèse sur les charbons Pica 150, Pica X17 et Pica L27 (Goetz et al., 2013; Janin, 2011).

Pour conclure, l'isotherme d'adsorption établie est délicate à exploiter et à traiter quantitativement, par un modèle de type Langmuir ou Freundlich, en raison du domaine d'étude de concentrations restreint qui n'a pas permis d'obtenir expérimentalement le palier d'isotherme caractéristique de la saturation de l'adsorbant. De plus, une gamme de validité du modèle (autour d'une valeur moyenne) serait à intégrer en raison de l'étalement des points expérimentaux.

Ces réalisations d'isothermes d'adsorption, couplées au protocole de régénération, ont permis de mettre en évidence, outre une certaine capacité d'adsorption, une capacité de régénération du matériau sous des conditions contrôlées.

I.3 Adsorption en réacteur ouvert

Des expériences de mise en régime permanent du réacteur ouvert contenant la mousse composite, ont été réalisées en l'absence d'irradiation. Elles fournissent une première série d'information sur la différence de comportement avec et sans le phénomène d'adsorption.

Le montage est identique à celui présenté en section I.3.2 du chapitre 3 (avec un ajustement du support de la mousse comme précisé précédemment) et rappelé en **Figure 3-45**. La mousse composite est régénérée selon le protocole présenté précédemment. Le réacteur contenant initialement de l'eau, est alimenté à l'instant $t = 0$ min d'une solution de caféine à $10,5 \text{ mg.L}^{-1}$ au débit de 5 mL.min^{-1} . Cette expérience s'est déroulée sur trois jours sans interruption mais avec une absence de prélèvements lors des phases nocturnes. Sur la **Figure 4-79**, est également représenté la charge théorique du réacteur ouvert dans le cas où celui-ci contient une mousse identique mais sans la présence de l'adsorbant pour s'affranchir de l'influence du phénomène d'adsorption. La charge théorique a été calculée à partir de l'**Équation 3-39** avec $V_{sol} = 266 \text{ mL}$.

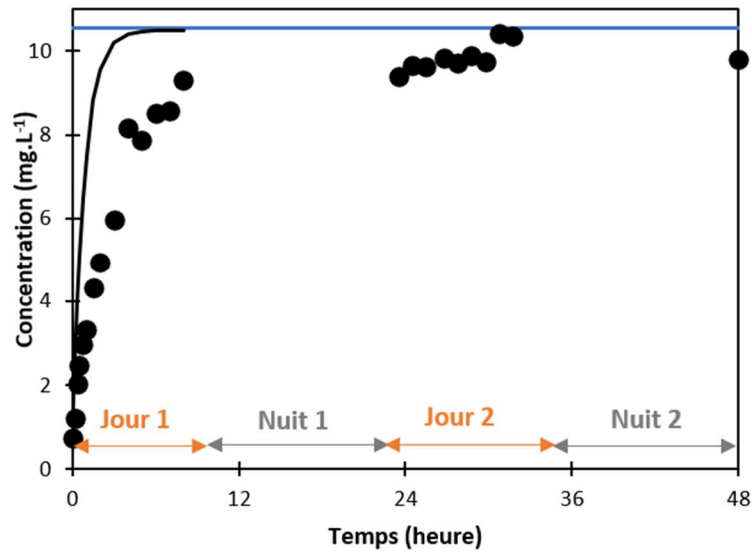


Figure 4-79 Mise en régime permanent du réacteur ouvert contenant le composite 11 mm-30 PPI à $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Trait **bleu** : concentration d'alimentation de $10,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; trait **noir** : courbe théorique de mise en régime permanent d'un réacteur ouvert contenant une mousse sans adsorbant ; points expérimentaux (\bullet).

En présence de l'adsorbant, la charge est fortement ralentie. Sans l'adsorbant, la mise en régime permanent est atteinte au bout de 5h environ tandis qu'avec adsorbant, à ce même temps, la charge atteint seulement 75 % de la concentration d'alimentation (soit $7,9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). À l'issu de la première journée, la mise en régime permanent est quasiment atteinte ($C(t = 10\text{h}) = 9,31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} = 88\% \text{ de } C_e$). Le jour 2 suivant, la concentration augmente très faiblement et se stabilise autour d'une valeur moyenne de $9,8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ soit 93% de la concentration d'alimentation. La mise en régime permanent du réacteur requiert ainsi près de 2 jours à l'issu desquels la mousse composite est dans des conditions très proches de l'équilibre avec la concentration d'alimentation du réacteur. Le phénomène d'adsorption ralentit ainsi fortement la mise en régime permanent du réacteur en particulier lorsque la concentration en caféine est proche de la concentration d'alimentation. En effet, sur le deuxième jour, la concentration n'a augmenté que de $0,4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Sur la **Figure 4-80** sont également reportées des charges du réacteur à $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ établies selon le même protocole. La courbe théorique à $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ sans la présence de l'adsorbant est également reportée. L'écart entre la charge avec et sans adsorbant est plus marqué à $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ qu'à $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Par exemple à l'issu de 5h, à $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, le réacteur avec adsorbant est chargé à 75% contre 99,7% théoriquement sans adsorbant, tandis qu'à $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, le réacteur avec adsorbant est chargé à 40% contre 90% théoriquement sans

adsorbant. À $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ l'écart avec/sans adsorbant est donc de 15% environ tandis qu'à $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, il est de 50% environ. Cet écart plus marqué aux faibles débits s'explique par le couplage dynamique entre le flux de caféine en convection forcée (caractérisé par un temps de séjour moyen) et le flux de caféine transféré de la phase liquide vers la phase adsorbée qui dépend de la cinétique d'adsorption. Le temps de séjour moyen du fluide est plus important aux débits plus faibles, ce qui ralentit d'autant la charge du réacteur qu'elle soit avec ou sans adsorbant.

Les deux courbes expérimentales de charge à $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ correspondent à deux expérimentations menées dans des conditions identiques mais séparées dans le temps. Elles illustrent le comportement reproductible de la mousse composite à la suite du processus de régénération.

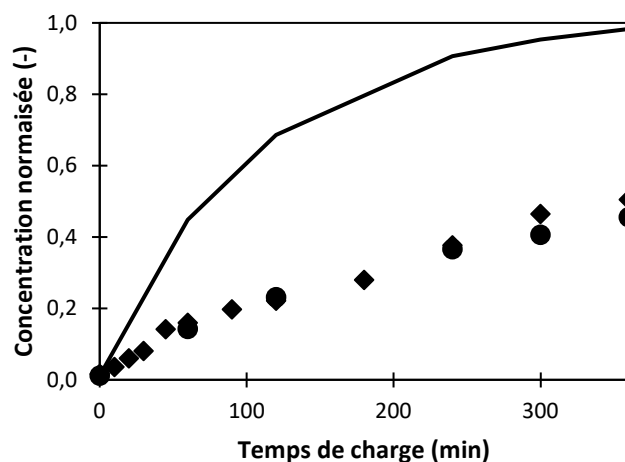


Figure 4-80 Mises en régime permanent du réacteur ouvert contenant le composite 11 mm-30 PPI à $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Trait noir : courbe théorique de mise en régime permanent d'un réacteur ouvert contenant une mousse sans adsorbant à $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; points expérimentaux : charge 1 (●) et charge 2 (◆).

La concentration d'alimentation impose un unique équilibre d'adsorption à l'issue de la charge. La quantité maximale de caféine que peut adsorber le composite une fois les conditions d'équilibre atteintes, est donc fixée par la concentration d'alimentation. Comme attendu, le temps pour arriver à cet équilibre ou cette mise en régime permanent du réacteur, dépend du débit volumique et de la cinétique d'adsorption.

II Expériences préliminaires en réacteur ouvert

L'objectif de cette partie est d'observer et d'interpréter la réponse du réacteur ouvert contenant le média composite lorsqu'il est soumis à des phases dites de charge et des phases dites de décharge. Il s'agit notamment de mettre en évidence la capacité à photo-dégrader de la mousse composite. La charge consiste à alimenter le réacteur d'une solution de caféine à une concentration donnée, sans l'éclairer, et attendre une stabilisation de la concentration de sortie. Lors de la décharge, le réacteur, toujours alimenté en continu par une solution de caféine, est soumis à une consigne d'irradiation fixée à 60 W.m^{-2} . La stabilisation de la concentration en sortie, qui correspond à l'atteinte d'un régime permanent ou au moins quasi-stationnaire de la décharge pour le réacteur, est également attendue avant d'appliquer la charge suivante.

II.1 Charges/décharges avec stabilisation de la réponse du réacteur

Les résultats expérimentaux (*ie* les concentrations de sortie du réacteur ouvert) des phases de charges/décharges avec attente à chaque étape, d'une stabilisation de la réponse du réacteur, sont reportés sur la **Figure 4-81**. Le réacteur, dans lequel est placé la mousse régénérée, contient initialement de l'eau. À $t = 0 \text{ min}$, le réacteur est alimenté par une solution de caféine à $10,5 \text{ mg.L}^{-1}$ au débit de 5 mL.min^{-1} . La charge dure 2 jours (expérience préalablement présentée en section I.2 sur la **Figure 4-79**). L'irradiation est ensuite appliquée (phase de décharge) durant 2 jours consécutifs (de 0 à 48 h) au même débit. Le régime permanent de la décharge, atteint dès le premier jour de décharge, permet d'atteindre un taux d'abattement de 11 %. Le débit est ensuite abaissé à 2 mL.min^{-1} afin de mieux visualiser le fonctionnement du réacteur et d'obtenir un niveau d'abattement plus marqué. Ces conditions opératoires sont maintenues pendant 4 jours consécutifs de 96 h à 180 h environ. Ces conditions permettent d'atteindre un taux de dégradation de 35 %. Une charge à 5 mL.min^{-1} est alors reconduite (de 180 h à 194 h). Les deux cycles suivants sont composés d'une alternance de décharge à 2 mL.min^{-1} (sous irradiation) et de charges à 5 mL.min^{-1} (en absence d'irradiation). Le réacteur a ainsi fonctionné sans interruption pendant 12 jours consécutifs en tout avec trois charges à 5 mL.min^{-1} , une décharge à 5 mL.min^{-1} et 3 décharges à 2 mL.min^{-1} .

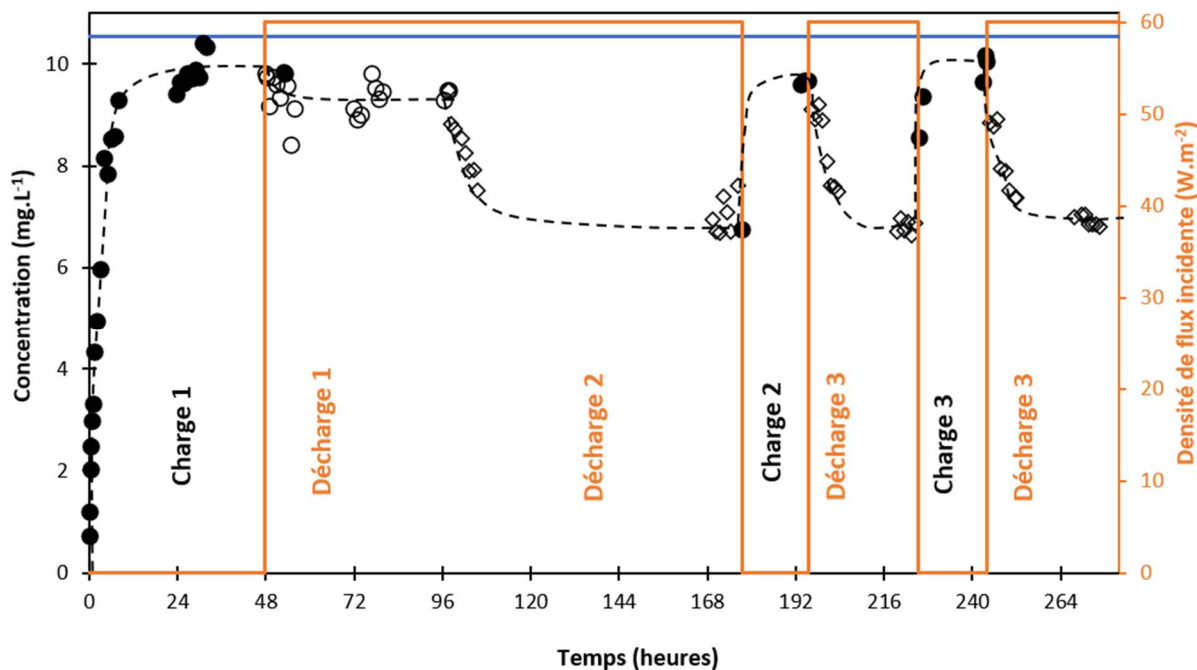


Figure 4-81 Alternance de charges/décharges dans le réacteur ouvert contenant la mousse composite 11 mm-30 PPI. Première charge (de 0 à 48h) (●) et décharge (de 48h à 98h) (○) à $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les suivantes sont à $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour la charge (●) et $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour la décharge (◇). Trait orange continu : densité de flux à la charge de $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Trait bleu continu : concentration d'alimentation de $10,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

De façon générale, lors des phases de charge, la concentration en caféine croît puis se stabilise sans jamais complètement atteindre la concentration d'alimentation. Lors de la charge 1, bien que les conditions aient été maintenues sur plusieurs jours, le régime permanent ne semble pas encore atteint. En effet, le palier indique une valeur de $9,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ alors que l'alimentation est de $10,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Comme expliqué précédemment, ceci est dû à l'équilibre entre la concentration d'alimentation et la quantité adsorbée qui s'établit très lentement lorsque la concentration en phase liquide est proche de la concentration d'alimentation. Lors des deux charges suivantes, la concentration de départ est déjà relativement élevée (autour de $6,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Dans ces conditions, la concentration mesurée se stabilise et tend vers des valeurs très proches de la concentration d'alimentation. Cet équilibre est atteint après seulement 12 heures.

Lors des phases de décharges, la concentration en caféine chute en sortie du réacteur et se stabilise après quelques heures. La stabilisation traduit un équilibre entre la quantité de caféine adsorbée, la quantité présente en phase liquide, et la quantité de caféine photo-dégradée. Finalement, pour évaluer la capacité de photo-dégradation apparente, correspondant uniquement à la caféine mesurée en solution, le taux d'abattement calculé à

partir des concentrations durant les phases de décharge lorsque le régime quasi-stationnaire est atteint, est reporté sur la **Figure 4-82**. Le taux d'abattement à $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ est de 11% et est inférieur aux taux d'abattement à $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Ces derniers sont quasiment constants au cours des cycles, avec une valeur qui se situe autour de 35 %.

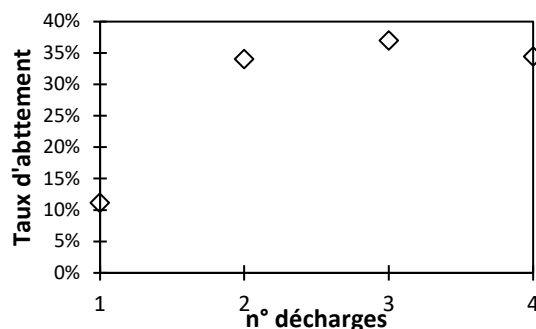


Figure 4-82 Évolution des taux d'abattement des phases de décharge de la **Figure 4-81**, calculés par rapport à la concentration d'alimentation. En tout, 4 phases de décharges ont eu lieu, une à $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et les suivantes à $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

II.2 Conclusions

Cette première expérience d'alternance de phases de charges/décharges (**Figure 4-81**) a volontairement été opérée sur des durées longues afin d'attendre une stabilisation de la réponse du système. Cette stabilisation se produit effectivement aussi bien lors des phases de charge que de décharge. En charge, la réponse se stabilise, pour les conditions opératoires retenues, à un niveau élevé de concentration, proche de la concentration d'alimentation. Un équilibre d'adsorption est atteint à une vitesse qui dépend des temps de passage du fluide et de la cinétique d'adsorption. Durant les phases de décharge (sous irradiation), la réponse se stabilise à une concentration plus faible que la concentration d'alimentation. Cette valeur dépend des variables de contrôle que sont le temps de séjour et le niveau d'irradiation. La chute de concentration en phase de décharge démontre très clairement que la mousse composite a une activité photo-catalytique. De plus, cette activité semble ne pas être altérée au cours des cycles successifs (**Figure 4-82**).

À ce niveau d'avancement, il est en revanche difficile de savoir où se déroule le processus de photo-dégradation, *ie* de savoir si celui-ci a lieu exclusivement en phase liquide ou adsorbée, ou bien de manière simultanée sur les deux phases, et si l'un des processus est prédominant. Plusieurs hypothèses peuvent être conduites quant aux mécanismes se déroulant. La première est que la caféine est préférentiellement dégradée en phase adsorbée.

Le cas échéant, si les pores du charbon actif se libèrent, le phénomène d'adsorption peut se produire. Ainsi la disparition en phase liquide peut être attribuée à une activité photocatalytique en phase adsorbée couplée à un phénomène d'adsorption. La seconde hypothèse, est que la dégradation a préférentiellement lieu en phase liquide (d'où la chute). Dans ce cas un phénomène de désorption de la caféine peut éventuellement se produire lorsque le gradient de concentration est suffisamment moteur pour le provoquer. Dans ce cas, l'adsorption peut à nouveau avoir lieu pour atteindre un nouvel équilibre. La troisième hypothèse est que la dégradation a lieu dans les deux phases et qu'elle est couplée à un phénomène d'adsorption/désorption.

III Gestion de l'intermittence en réacteur ouvert

Dans cette partie, l'objectif est de déterminer si le composite peut subir des phases successives de charges et de décharges lors de l'application de cycles avec ou sans irradiation à durées fixes. La question attenante est de savoir si les deux fonctionnalités recherchées que sont la dégradation par photocatalyse et le stockage par sorption sont préservées ou altérées. Il s'agit de mettre en évidence par ces expériences, un phénomène de saturation éventuel et irréversible de ce média, ou au contraire un phénomène de régénération au cours des cycles.

Par saturation, il est entendu que la mousse composite perd au fil des cycles sa capacité à adsorber et/ou que ses performances photo-catalytiques soient altérées. La finalité est de montrer que certaines conditions opératoires conduisent à l'impossibilité de régénérer suffisamment le réseau interne microporeux du composite entraînant de fait, une impossibilité à stocker continuellement du polluant. Même si ce n'est pas le résultat recherché, cette saturation peut être par exemple, le résultat d'une adsorption irréversible des sous-produits bloquant le phénomène d'adsorption.

Par régénération, il est entendu que le charbon actif maintient sa capacité d'adsorption lors des étapes de charge car il est régénéré suffisamment lors de phases de décharge. Dans ce cas, la mousse composite répond aux fonctionnalités de stockage en l'absence de ressource solaire et de dégradation-régénération dès lors que la ressource est de nouveau disponible.

Pour mettre en évidence de tels phénomènes, des alternances de charges d'une durée de 6h et de décharge d'une durée de 18h ont été appliquées pour différentes conditions opératoires : débit volumique d'entrée (donc temps de passage du fluide) ; densité de flux

incidente. Entre chaque expérience, le composite est régénéré selon le protocole présenté en section I.1.1. L'application de charge à longue durée a pour but d'atteindre le régime permanent de la charge. Le choix d'une durée de 24h pour un cycle vise à imiter de façon très simplifiée, des conditions représentatives du cycle jour/nuit.

III.1 Influence des conditions opératoires sur la capacité de traitement

Trois expériences d'alternance de cycles de charge/décharge ont été réalisées avec une étape de régénération entre chaque expérience. Au début de chaque expérience ($t = 0$ h), le réacteur est rempli d'eau et contient la mousse régénérée. Une expérience a été réalisée pendant 9 jours à un débit de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (soit un temps de séjour moyen de 133 min) avec une consigne de $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ pour la phase de décharge (**Figure 4-83**). Une expérience identique a été réalisée mais à débit de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (soit un temps de séjour moyen de 53 min) pendant 10 jours (**Figure 4-85**). La troisième expérience a eu lieu à un débit de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et à une consigne de $110 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ pendant 8 jours (**Figure 4-87**).

Les résultats de l'expérience à $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ sont reportés sur la **Figure 4-83**. On notera des périodes sans prélèvements qui correspondent aux nuits, à un week-end et à un jour férié. De façon générale, lors des charges, la concentration en caféine augmente en tendant vers la concentration d'alimentation et lors des décharges, exceptée la première, elle diminue. Ces résultats sont similaires à ceux observés lors des alternances de charges/décharges sans contrôle de la durée présentées en section II. En revanche, lors de la première phase de décharge, la concentration en caféine continue de croître mais de façon moins marquée que lors de la première charge : le flux de caféine entrant dans le réacteur par convection forcée reste supérieur à la somme des flux de caféine dégradé et adsorbé par le composite. La charge 2 n'a pas été mesurée ni la décharge 2 excepté le dernier point (à $t = 48\text{h}$). À l'issue de la charge 3, la concentration dans le réacteur vaut 88% de la concentration d'alimentation et lors de la décharge 3 elle chute et se stabilise à 76% de la concentration d'alimentation (soit autour de $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Ainsi dans ce cas, la mise en régime permanent du réacteur n'est pas totalement établie à l'issue de la charge 3.

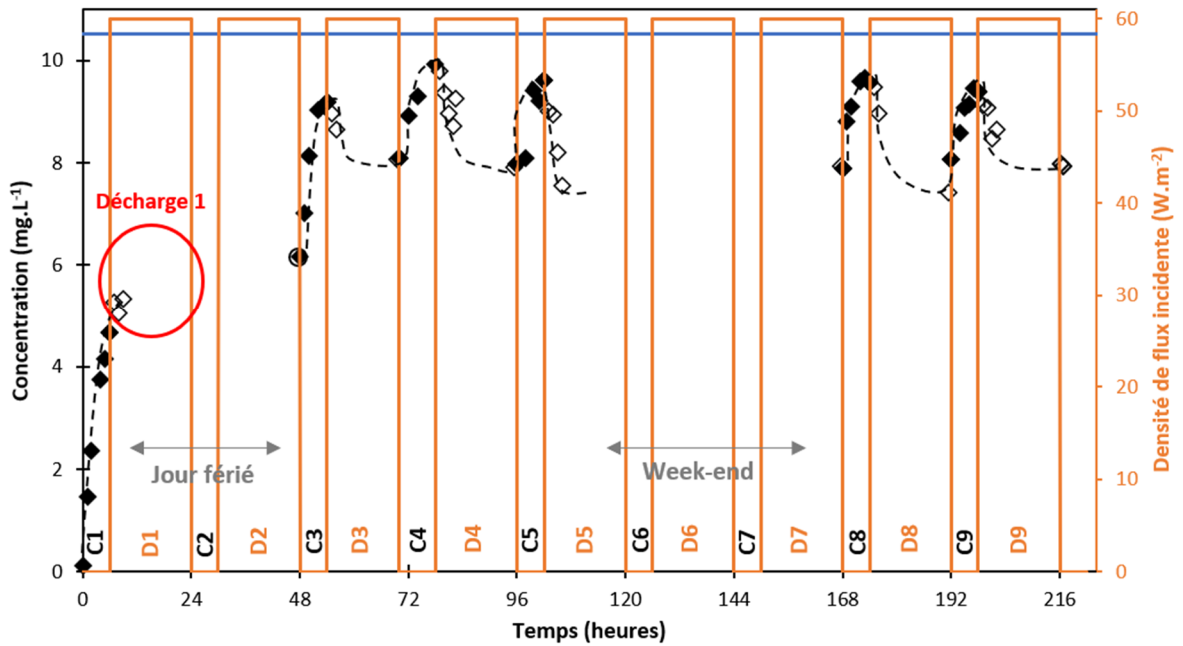


Figure 4-83 Alternance de charges de 6h (◆) et de décharges de 18h (◇) à 2 mL.min⁻¹. Trait continu bleu : concentration d'alimentation de 10,5 mg.L⁻¹ ; trait continu orange : densité de flux incidente de 60 W.m⁻² pour la décharge et 0 W.m⁻² pour la charge.

Lors de la décharge 3, la concentration en caféine diminue : le flux de caféine dégradée et/ou adsorbé est donc supérieur au flux de caféine entrant, au contraire de la décharge 1. Lors des cycles suivants (seuls quatre sont visibles en raison du week-end), une reproductibilité d'un cycle à l'autre est observée : les phases de croissance et de décroissance de la concentration semblent similaires et sont corrélées aux périodes avec et sans irradiation. Ces observations de dérive puis de stabilisation de la réponse sont confirmées par le calcul des taux de charge et des taux de décharge reportés sur la Erreur ! Source du renvoi introuvable.. Les taux de charge sont définis comme la différence de concentrations entre la concentration d'alimentation et la fin de la charge rapportée à la concentration d'alimentation. Les taux de décharge (ou d'abattement) représentent la différence de concentration entre la concentration d'alimentation et la fin de la décharge rapportée à la concentration d'alimentation. Les taux de charges diminuent et se stabilisent bien dès le cycle 4 autour d'une valeur moyenne de 20 % et les taux de décharge se stabilisent également autour d'une valeur moyenne de 23 % dès le cycle 3. Les taux de charge et décharge à 2 mL.min⁻¹ n'évoluent plus à partir quasiment d'un même nombre de cycle - dans ces conditions opératoires, au cycle 4, ce qui se traduit par la stabilisation de la réponse du réacteur.

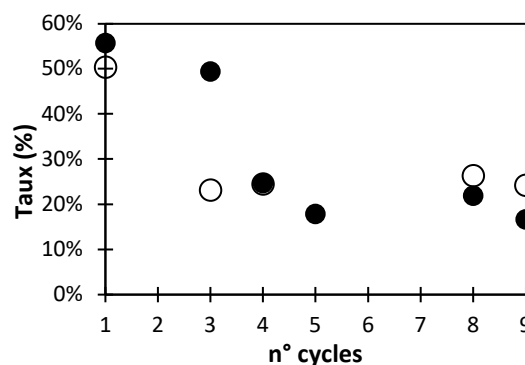
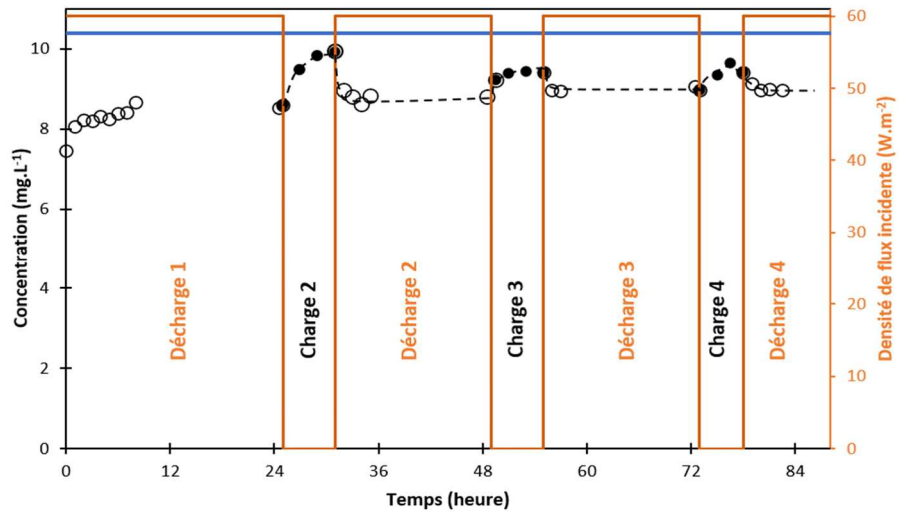


Figure 4-84 Evolution des taux de charge et de décharge au cours des cycles de 6h de charge/18h de décharge à 60 W.m^{-2} pour 2 mL.min^{-1} . Cycle 2 non mesuré. Taux de charge (●) ; taux de décharge (○).

Pour le débit de 5 mL.min^{-1} (**Figure 4-85**), la charge 1 n'est pas représentée et la décharge 1 qui lui a succédé, a duré 24 h au lieu de 18 h. Les conditions appliquées par la suite (pour les 10 cycles successifs suivants) sont d'une durée de 6 h de charge et de 18 h de décharge à 60 W.m^{-2} . La solution d'alimentation a une concentration de $10,4 \text{ mg.L}^{-1}$.

Lors de la décharge 1, la concentration en caféine continue d'augmenter comme pour l'expérience à 2 mL.min^{-1} . Elle passe de 71% à 82% de la concentration d'alimentation (soit de $7,4 \text{ mg.L}^{-1}$ à $8,6 \text{ mg.L}^{-1}$). À l'issue de la charge 2, la concentration tend vers celle d'alimentation et atteint 94% de celle-ci (soit $9,9 \text{ mg.L}^{-1}$). De la même façon que précédemment, les taux de charge et de décharge sont reportés sur la **Figure 4-86**. Les taux de charge diminuent jusqu'à se stabiliser à partir du cycle 7 (cycles 5 et 6 non mesurés). Ils atteignent une valeur moyenne de 2 % ce qui signifie que la mousse composite est proche de l'équilibre d'adsorption imposé par la concentration d'alimentation (autrement dit de la saturation). Les taux de décharges diminuent lentement et se stabilisent également au moins à partir du cycle 7 à une valeur moyenne de 10%. Cette stabilisation des taux de charge et de décharge, également observée pour le précédent essai (2 mL.min^{-1}), semble indiquer qu'un « régime permanent du réacteur à l'échelle des cycles » est atteint. Cette stabilisation est en revanche marquée à la fois par une plus faible amplitude des cycles et un niveau de concentrations plus haut, ainsi qu'un « régime transitoire à l'échelle des cycles » plus long, que lors de l'application d'un débit de 2 mL.min^{-1} .

(a) Zoom sur la première semaine



(b) Zoom sur la deuxième semaine

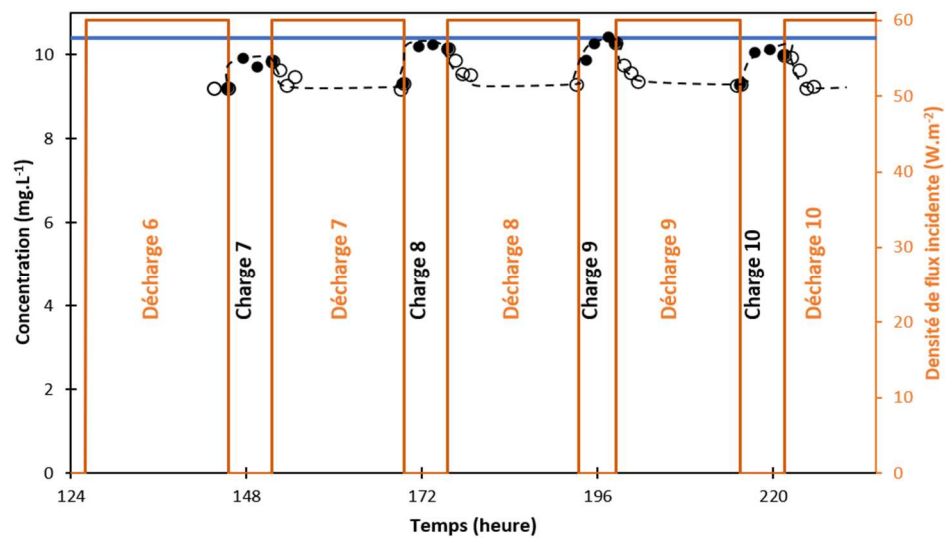


Figure 4-85 Alternance de charges de 6h (●) et de décharges de 18h (○) à 5 mL.min⁻¹. Note : Première charge non suivie donc non représentée et première décharge d'une durée de 24h (de 0 à 24 h). Trait continu **bleu** : concentration d'alimentation de 10,4 mg.L⁻¹ ; trait continu **orange** : densité de flux incidente de 60 W.m⁻² pour la décharge et 0 W.m⁻² pour la charge.

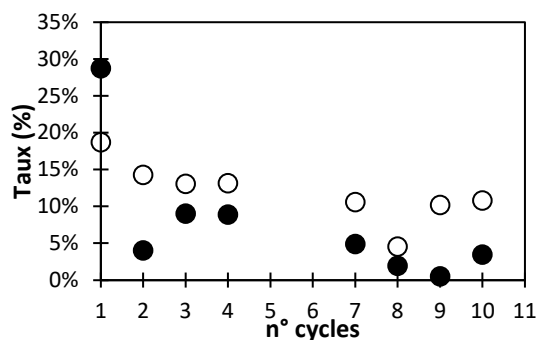


Figure 4-86 Évolution des taux de charge et de décharge au cours des cycles de 6h de charge/18h de décharge à 60 W.m^{-2} pour 5 mL.min^{-1} . Cycles 5 et 6 non mesurés. Taux de charge (●) ; taux de décharge (○).

Sur la figure 4-13, est reportée la réponse du réacteur dans le cas d'une consigne à 110 W.m^{-2} pour la décharge et un débit de 2 mL.min^{-1} . Par l'application d'une densité de flux plus élevée, l'effet recherché est d'augmenter l'amplitude des cycles par l'augmentation de la quantité de matière dégradée. Les tendances décrites précédemment apparaissent également sur cette figure et de façon très nette : le réacteur a une première phase de « régime transitoire à l'échelle des cycles » qui dure un cycle cette fois, suivie d'une deuxième phase de « régime permanent à l'échelle des cycles » où les cycles sont parfaitement reproductibles. Ils restent compris entre une valeur basse de 58% environ de la concentration d'alimentation et une valeur haute de 81% environ de la concentration d'alimentation.

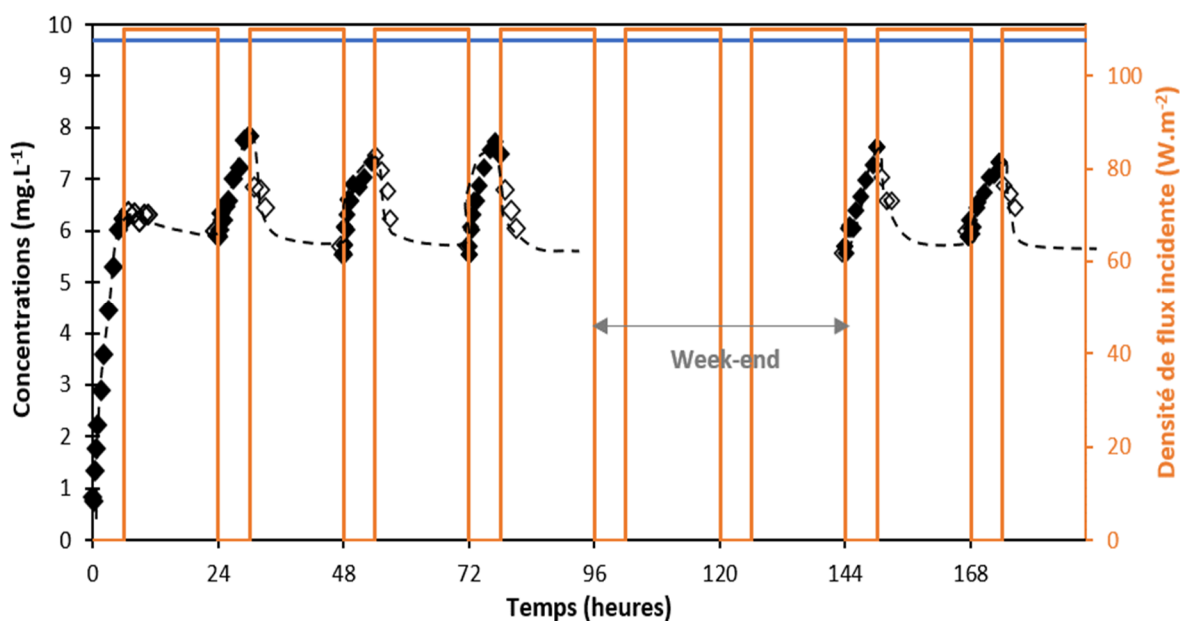


Figure 4-87 Alternance de charge de 6h (◆) et de décharge de 18h (◇) à 2 mL.min^{-1} . Trait continu bleu : concentration d'alimentation de $9,6 \text{ mg.L}^{-1}$; trait continu orange : densité de flux incidente de 110 W.m^{-2} pour la décharge et 0 W.m^{-2} pour la charge.

Ces trois expériences montrent que la réponse du réacteur passe par deux phases : une phase dite de « macro-régime transitoire » (*ie* transitoire à l'échelle des cycles) et une phase dite de « macro-régime permanent » (*ie* stationnaire à l'échelle des cycles) dont les durées, amplitudes et niveaux, dépendent des conditions opératoires (niveau d'irradiation, débit volumique). Dans le cas de l'expérience à forte irradiation (110 W.m^{-2}) à 2 mL.min^{-1} , la phase de « macro-régime transitoire » est très courte (un cycle) en comparaison de celle à plus faible niveau d'irradiation (60 W.m^{-2}) qui est de 3 cycles. La phase de « macro-régime permanent » se situe également à un niveau d'autant plus bas que l'irradiation appliquée est élevée.

Pour l'expérience à 5 mL.min^{-1} , la phase de « macro-régime transitoire » est plus longue que pour les deux autres expériences, d'au moins 4 cycles et le niveau de « macro-régime permanent » atteint est plus haut qu'à 2 mL.min^{-1} . De plus, il est plafonné par la concentration d'alimentation. Cette expérience à « fort » débit présente ainsi les conditions les moins favorables pour faire travailler la mousse composite : le niveau de caféine traité aussi bien lors des phases de charge que de décharge, devient au cours des cycles, très proche de la concentration d'alimentation. Le passage à un débit de 2 mL.min^{-1} permet de baisser le niveau traité car la quantité de caféine entrante est moins élevée, et l'augmentation de la densité de flux lors des décharges, permet de le baisser encore davantage car la quantité de caféine dégradée est plus importante.

III.2 Mise en évidence de la régénération

Afin de mettre en évidence le phénomène de régénération du composite au cours des cycles, la réponse du réacteur contenant la mousse composite a été comparée à celle du réacteur contenant une mousse identique mais simplement revêtue de TiO_2 donc ne développant aucune propriété d'adsorption. En effet, si la mousse adsorbe effectivement lors des phases de charge, la réponse avec et sans adsorbant diffère comme cela a été illustré en section I.2 (**Figure 4-79** et **Figure 4-80**). Les courbes de charge du réacteur contenant la mousse TiO_2 (donc sans adsorbant) sont, comme en section I.3, obtenues grâce au modèle développé lors du chapitre 3.

Les résultats des comparaisons sont reportés sur la **Figure 4-88** dans le cas de l'expérience 3 qui représente les conditions les plus favorables : des cycles de 6 h de charges/

18 h de décharges à 110 W.m^{-2} . Les comparaisons pour les deux autres expériences sont données en **Figure 4-90** et **4-17** et sont commentés après.

La comparaison est réalisée à partir du cycle 2 à partir duquel le « macro-régime permanent » est atteint. La différence entre les courbes de charge avec et sans adsorbant montre que la mousse composite adsorbe pendant la phase de charge lors des cycles successifs car les profils de concentration en sortie de réacteur au cours des charges avec adsorbant se situent systématiquement en-dessous des courbes de charge simulées pour une mousse de TiO_2 . L'écart est clairement marqué : à l'issue des 6h, les charges avec adsorbant sont autour de 80 % de la concentration d'alimentation contre 97 % sans adsorbant.

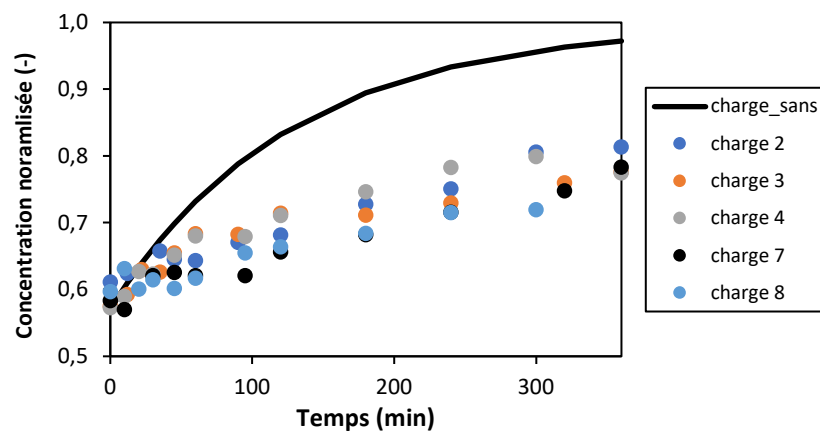


Figure 4-88 Superposition des courbes de charges de la **Figure 4-87** ; ordonnée : concentrations normalisées par rapport à la concentration d'alimentation. Courbe continue **noire** : charge théorique sans le phénomène d'adsorption.

Par ailleurs, les phases de charge sont parfaitement reproductibles, la mousse conserve donc le même comportement, aussi bien lors des phases de charge que de décharge, une fois le macro-régime permanent atteint. Ce constat, permet de démontrer que la mousse composite se régénère au cours des cycles de traitement et que la quantité d'adsorbat en fin de décharge se stabilise vers une valeur constante au fil des cycles.

En effet, une inégalité entre la quantité dégradée/désorbée au cours de la décharge et la quantité adsorbée au cours de la charge, entraînerait une évolution des profils de charge au cours des cycles comme illustré sur la **Figure 4-89**. Une valeur de q_{n+1} supérieure à q_n entraînerait une montée plus rapide de la concentration en phase liquide lors de la charge $n+1$ (courbe rouge), au maximum jusqu'à ce que la courbe de charge se superpose à celle sans adsorbant (qui correspond à la courbe jaune). Au contraire, une phase de régénération

permettant au cycle ($n+1$) une quantité d'adsorbat inférieure à celle du cycle entrainerait une montée plus lente de la concentration en phase liquide lors de la charge $n+1$ (courbe bleue).

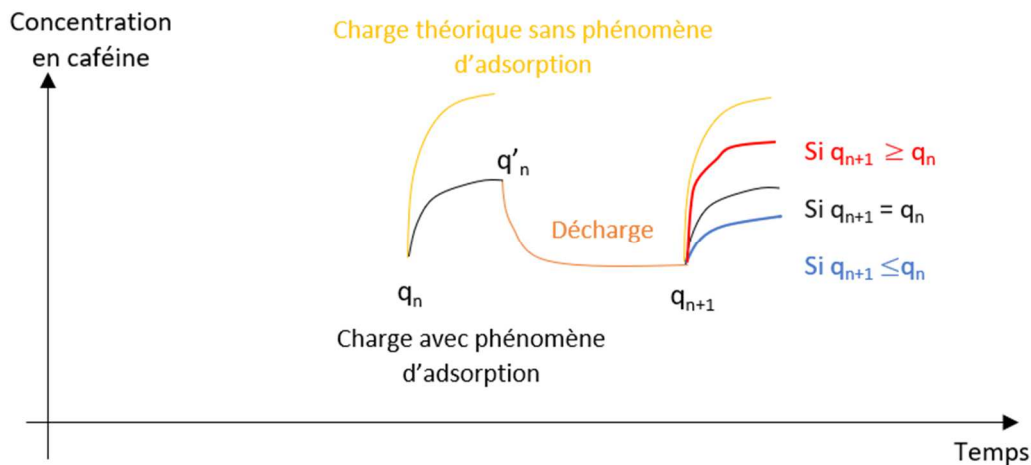


Figure 4-89 Schéma explicatif de la dérive de la réponse du réacteur selon l'état initial de la mousse à l'issue d'une décharge. q représentent les quantités de caféine en phase adsorbée.

Dans le cas de l'expérience au débit de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et à $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ pour la décharge, en se basant sur les courbes de charge du macro-régime permanent (à partir du cycle 4), un écart est observé entre les courbes avec et sans adsorption comme illustré à titre illustratif sur les charges 5 et 8 (**Figure 4-90**). Cet écart ainsi que la reproductibilité des cycles observé montre également que pour ces conditions expérimentales, la mousse se régénère avec une quantité d'adsorbat constante au cours des cycles.

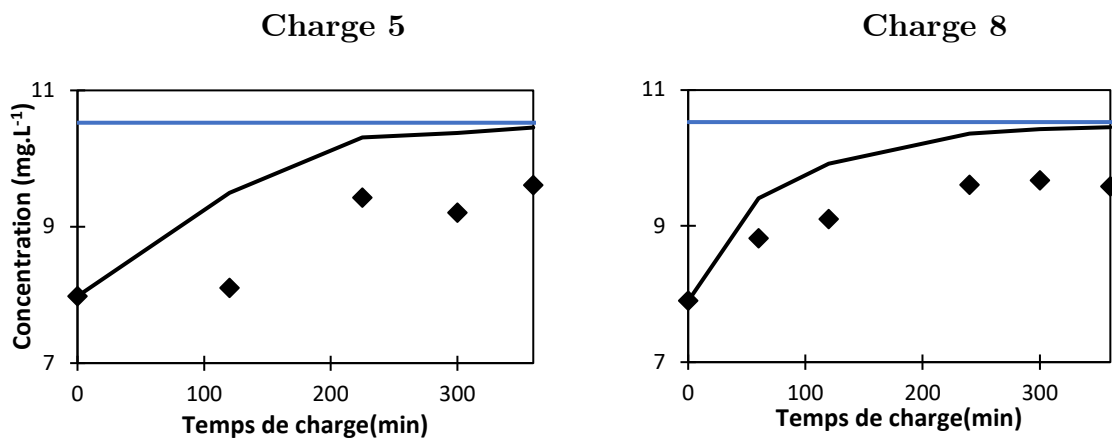


Figure 4-90 Comparaison entre les charges à $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, avec et sans la présence de l'adsorbant dans le réacteur ouvert. Trait **bleu** continu : concentration d'alimentation de $10,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; trait **noir** : courbe théorique de mise en régime permanent d'un réacteur ouvert contenant une mousse sans adsorbant à $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; points expérimentaux (◆). Décharge à $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.

Pour l'expérience à $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, l'écart est également présent comme illustré sur la **Figure 4-91** pour les charges 7 et 10 du macro-régime permanent.

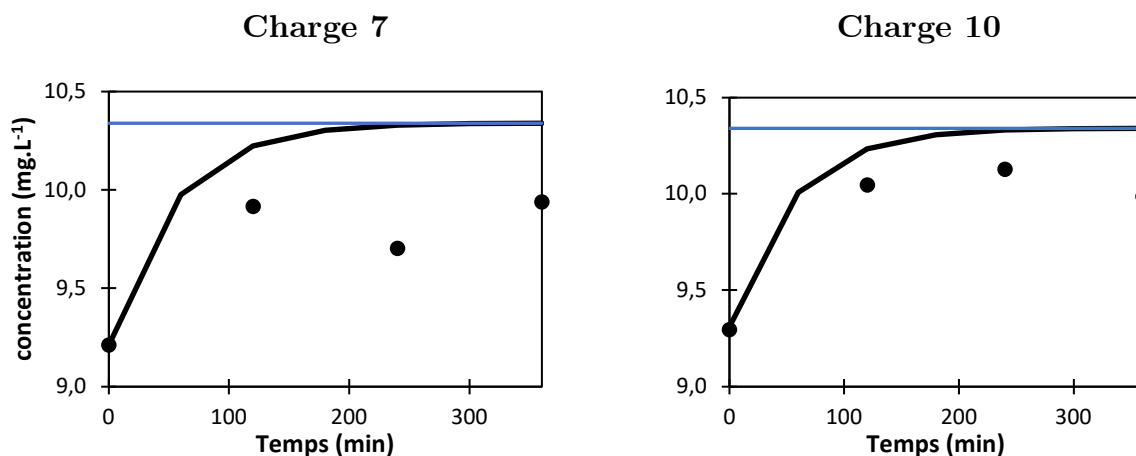


Figure 4-91 Comparaison entre les charges à $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, avec et sans la présence de l'adsorbant dans le réacteur ouvert. Trait **bleu** : concentration d'alimentation de $10,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; trait **noir** : courbe théorique de mise en régime permanent d'un réacteur ouvert contenant une mousse sans adsorbant à $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; points expérimentaux (\bullet). Décharge à $50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.

Néanmoins, pour cette condition, il est difficile de dire si une dérive a lieu au niveau des courbes de charges. Un nombre de points de mesures plus élevés lors de la charge ainsi que l'attente de davantage de cycles, aurait permis de conclure quant au fait, que pour ces conditions opératoires, la mousse se sature progressivement sans se régénérer.

III.3 Comparaison avec une mousse TiO_2

La réponse du réacteur soumis aux cycles de l'expérience 3 (**Figure 4-87.**) est comparée à la réponse du réacteur contenant une mousse identique mais simplement revêtue de dioxyde de titane et soumis aux mêmes cycles. Les résultats sont reportés sur la **Figure 4-92.**

La réponse globale du réacteur dans le cas de la mousse TiO_2 est obtenue par modélisation grâce aux résultats des chapitres 2 et 3. L'**Équation 3-10** est résolue dans ce cas, avec $V_r = 48 \text{ mL}$ (calculée à partir de l'**Équation 3-12**) et $V_{sol} = 266 \text{ mL}$. Le profil d'irradiation est ajusté dans la loi de vitesse (présentée en **Équation 3-7**, avec les constantes cinétiques figurant dans le tableau de la **Figure 3-28**) grâce au modèle radiatif établi lors du chapitre 2 (pour une épaisseur de 11 mm et un PPI de 30).

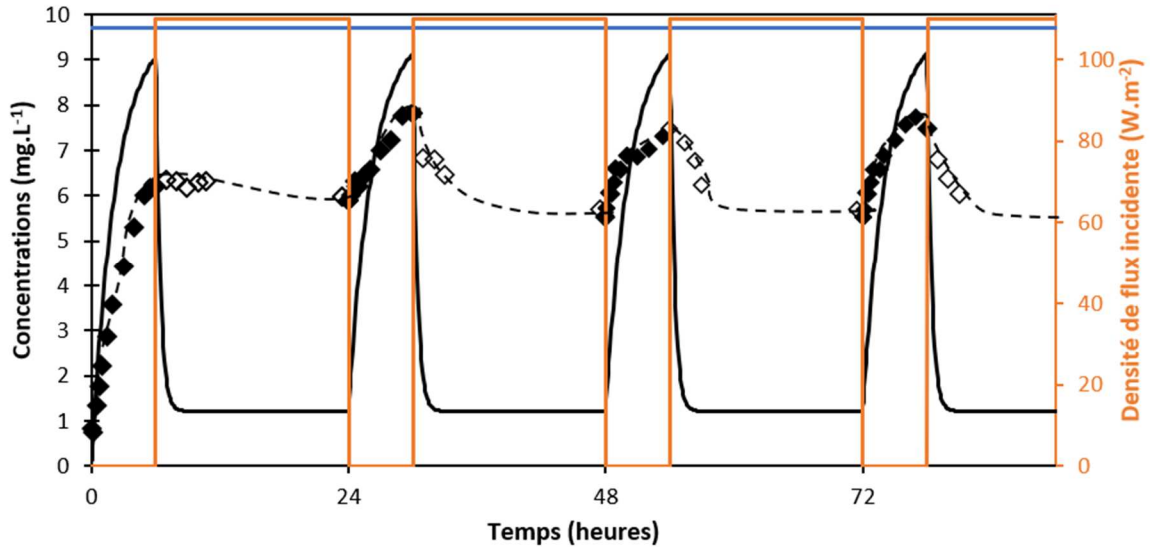


Figure 4-92 Comparaison entre la réponse avec la mousse TiO_2 (trait continu **noir**) et la mousse composite lors de l'application de cycles de 6h de charge/18h de décharge pour $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Trait continu **bleu** : concentration d'alimentation à $9,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; trait continu **orange** : densité de flux incidente de $110 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ pour la décharge et $0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ pour la charge.

Lors de la première phase de charge du réacteur avec mousse TiO_2 , la concentration à l'issue des 6 h vaut 93% de la concentration d'alimentation. En effet, pour un débit volumique de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, le temps de mise en régime permanent (atteinte de 100% de la concentration d'alimentation) est plus élevé que 6h. Par exemple, 6,65h sont nécessaires pour arriver à seulement 95% de la concentration d'alimentation.

Lors de la phase de décharge, la concentration en caféine chute fortement en raison du niveau d'irradiation très élevé appliqué puis se stabilise car le temps de décharge est suffisamment long pour que le régime permanent de la décharge soit atteint. Ensuite, le réacteur a une réponse reproductible au cours des cycles successifs.

La comparaison des profils de concentration au cours des cycles indique que la quantité globale de caféine traitée par le réacteur est supérieure dans le cas de la mousse de TiO_2 . Le premier composite testé ne permet donc pas d'améliorer la capacité de traitement globale. Néanmoins, il permet d'atténuer les phases de charges et d'empêcher que durant ces phases nocturnes, la concentration de sortie remonte à la concentration d'alimentation comme c'est le cas avec la mousse TiO_2 . Le composite permet donc bien, dans ces conditions, d'opérer un traitement en phase nocturne. Il amortit également les fluctuations de concentration en sortie de réacteur à l'échelle du cycle ce qui constitue le second objectif visé, d'atténuation des fluctuations de la concentration de sortie du réacteur.

L'étape qui permettra de véritablement proposer un matériau composite performant, demande clairement d'améliorer les performances photo-catalytiques globales du composite et ainsi de tendre vers un effet synergique.

IV Discussion

Les expériences présentées ont mis en évidence différents résultats sur le composite testé qui sont résumés dans la première sous-section. Dans la seconde sous-section, les verrous scientifiques qui subsistent sont répertoriés, parmi lesquels figure la mise au point d'un modèle de représentation du fonctionnement du procédé de sorption-photocatalyse en mode continu.

IV. 1 Récapitulatif

Les résultats des sections précédentes constituent des résultats préliminaires prometteurs sur la gestion de l'intermittence lors d'un procédé de sorption-photocatalyse hétérogène en mode continu. Les conclusions suivantes ont pu être tirées pour nos conditions d'étude :

- La mousse de charbon actif/dioxyde de titane issue d'un composite à 5% massique en charbon actif, a une activité photo-catalytique en présence du rayonnement ainsi qu'une capacité d'adsorption.
- L'activité photo-catalytique ne s'est pas altérée (même niveau d'abattement) au cours des cycles de traitement effectués avec stabilisation (**Figure 4-82**).
- Sous nos conditions expérimentales (variation du débit volumique et du niveau d'irradiation testés), la mousse composite se régénère : la caféine stockée lors de la phase de charge est éliminée lors de la phase de décharge à l'identique. Ainsi le matériau composite répond à la fonction de stockage en l'absence de rayonnement et de photo-catalyseur en présence de rayonnement.
- La capacité de traitement globale est en revanche moins élevée dans le cas de la mousse composite que dans le cas de la mousse TiO_2 .

IV.2 Verrous scientifiques

Des interrogations fortes subsistent en ce qui concerne la compréhension, la détermination et quantification des grandeurs associées aux processus physico-chimiques mis en jeu lors du procédé de sorption-photocatalyse :

- Quels sont les cinétiques des phénomènes d'adsorption/désorption, de dégradation en phase liquide et/ou de dégradation en phase adsorbée lors de la décharge ? Quelle est la/les cinétique(s) limitante(s) ?
- Sous quelles conditions, la mousse composite assurera-t-elle sa fonction de gestion des intermittences lors de cycles réels jour/nuit où les conditions sont fluctuantes et dynamiques, et lorsque les niveaux d'irradiation UV sont faibles ?

Apporter des réponses à l'ensemble de ces questionnements impose au niveau expérimental de démultiplier les campagnes d'essais. La mise au point d'un modèle de représentation du fonctionnement du procédé sorption-photocatalyse est également un moyen efficace de compréhension et d'investigation. Un tel modèle permettra en effet de quantifier les cinétiques des différents phénomènes (adsorption et/ou désorption et photo-dégradation en phase adsorbée et/ou en phase liquide) ainsi que de remonter à la quantité de caféine adsorbée au cours du temps qui n'est pas accessible par la mesure. Sur le long terme, il permettra la prédiction de la capacité de traitement globale du composite lors d'un fonctionnement en mode continu du procédé continu selon les conditions opératoires appliquées et par la suite, de cerner celles qui sont favorables à la gestion de l'intermittence. C'est un outil nécessaire pour aboutir, à moyen terme, au dimensionnement d'un pilote de traitement solaire fonctionnant en mode continu.

L'établissement d'un tel modèle passe par différentes étapes. La **première** étape du développement d'un modèle de couplage consiste à caractériser le phénomène de transfert matière. La détermination de l'isotherme d'adsorption complète avec le palier de saturation ainsi que le suivi de l'évolution de la caféine au cours du temps permettent d'accéder : à la constante de l'équilibre d'adsorption ainsi qu'à la capacité maximale d'adsorption et au coefficient global de transfert matière. Cette étape a déjà été largement traitée lors de travaux précédents de l'équipe SHPE et ne constitue pas un verrou en soi (Janin, 2011; Miguet, 2015). Une étape sous-jacente consiste également à caractériser le potentiel phénomène de désorption

comme cela a été fait par T. Janin lors de ses travaux de thèse en déterminant l'isotherme de désorption (Janin, 2011).

La **deuxième** étape et non des moindres, réside dans la détermination de la VVLAER et de la connaissance du flux de photons absorbés par le milieu composite. Le travail établi dans le chapitre 2 a permis de déterminer la quantité de photons absorbée par la mousse TiO_2 afin de l'intégrer dans l'écriture de la loi de vitesse, ce qui a fait en partie l'objet du chapitre 3. Dans le cas d'un matériau hétérogène composé de deux phases solides aux propriétés optiques différentes, la représentation du transfert radiatif (de la VVLAER) est un sujet de recherche actuel, qui a notamment été abordé dans les travaux d'Enrique Ribeiro menés en parallèle des miens.

La **troisième** étape qui intègre l'écriture d'un couplage rayonnement-cinétique réactionnelle-cinétique d'adsorption, demandera, comme dans le cas du TiO_2 abordé dans le chapitre 3, d'identifier des paramètres qui interviennent dans une expression cinétique qui potentiellement peut se dérouler dans le cas du composite, en phase liquide et adsorbée. Cette démarche peut s'appuyer sur des travaux précédents menés au sein de l'équipe SHPE (Janin 2011, Miguet 2015, Goetz et al., 2013; Kacem et al., 2015; Majdi Kacem, 2015; Telegang Chekem et al., 2018) qui ont abordés des points spécifiques des différentes étapes mentionnées précédemment, mais qui ont néanmoins tous en commun d'avoir adopté des hypothèses simplificatrices fortes au niveau du transfert radiatif.

Conclusion

Ce chapitre s'est intéressé à l'utilisation d'un composite supporté de charbon actif-dioxyde de titane comme moyen de gestion de l'intermittence adapté au fonctionnement d'un procédé en mode continu. C'est, à notre connaissance, la première fois que cette problématique de gestion de l'intermittence solaire a été abordée. Le composite a été utilisé à l'échelle du laboratoire dans le même réacteur que la mousse TiO_2 testée dans le cadre du chapitre 3.

La capacité d'adsorption du composite a été en partie caractérisée. Un protocole a également été mis au point pour régénérer de façon reproductible le composite sans traitement thermique (section I). La capacité du composite à photo-dégrader a également été mise en évidence.

Lors de l'application de cycles de traitement (alternance de cycles de charge/décharge), il a été montré que le composite assure une fonction de stockage de la caféine lors des phases de charge et que lors des phases de décharge, le composite se régénère grâce à l'activité photocatalytique. Pour les différentes conditions opératoires testées, le réacteur subit un « macro-régime transitoire » dans un premier temps, suivi d'un « macro-régime permanent ». Le niveau de stabilisation, la durée des deux régimes, dépendent des conditions opératoires (temps de passage du fluide, niveau d'abattement).

À la suite de ces premiers essais exploratoires, la mousse composite s'avère être un matériau prometteur et une prochaine étape serait de vérifier si ces propriétés se confirment pour un panel plus large de conditions opératoires telles que notamment l'application de cycles jour-nuit réels pour lesquels la consigne d'irradiation est fluctuante. Ce chapitre a constitué une étude préliminaire et davantage de recherches sont nécessaires pour cerner totalement le comportement de la mousse composite.

L'écriture d'un modèle de représentation du fonctionnement du procédé de sorption-photocatalyse, qu'il conviendra de confronter aux expérimentations, a été abordée de manière très parcellaire sous la forme d'une discussion. Compte tenu de la complexité des couplages qui interviennent, c'est une étape primordiale qu'il conviendra de franchir pour la compréhension et l'interprétation de la réponse du réacteur. Un tel modèle permettrait en effet la quantification de la caféine adsorbée et la détermination des phénomènes limitants lors du procédé et, à long terme, l'optimisation de la gestion du flux solaire.

Conclusion générale

La photocatalyse hétérogène figure parmi les méthodes de traitement prometteuse en ce qui concerne l'élimination des micropolluants. La possibilité d'utiliser de façon directe le rayonnement solaire comme source énergétique principale pour mener ce procédé, est l'un des enjeux actuels de la recherche. Si les recherches portant sur une plus large utilisation du spectre solaire sont très présentes dans la littérature scientifique, la gestion de la discontinuité et de l'intermittence solaire pour la mise en œuvre du procédé de dépollution, restent peu abordées. Ce manuscrit a eu pour objectif d'aborder cette problématique qui s'impose de fait comme cruciale dans le cadre d'un procédé opérant en mode continu. La réponse de réacteurs soumis à des conditions d'irradiation dynamique de traitement a ainsi été étudiée et modélisée. Au-delà de cette étape fondamentale et nécessaire à une bonne maîtrise du fonctionnement d'un photo-réacteur, l'utilisation d'un matériau composite adsorbant/photo-catalyseur a été explorée expérimentalement comme option pour la gestion des discontinuités et de l'intermittence de la ressource solaire.

Le **second chapitre** a concerné le développement d'un modèle de représentation du transfert radiatif dans un milieu hétérogène réactif *plan* pour le cas des deux mises en forme utilisées, la suspension ou le supporté 3D. La modélisation du transfert radiatif constitue la première étape de l'établissement d'un modèle complet de représentation de la capacité de traitement d'un réacteur.

Quelle que soit la mise en forme, le milieu réactif a été représenté par un modèle dit d'homogénéisation du milieu. Cette représentation consiste à apparenter le milieu hétérogène constitué de deux phases, l'une transparente (eau) et l'autre semi-transparente (particules) ou opaque (mousse), à un milieu homogène semi-transparent et à résoudre l'équation de transfert radiatif sur ce milieu. Ce milieu est caractérisé par des propriétés radiatives qui sont le coefficient d'absorption, le coefficient de diffusion et la fonction de phase et qui sont les données d'entrée de l'équation de transfert radiatif. Dans le cas de la suspension, les propriétés radiatives spectrales du milieu homogène ont été calculées à partir de la théorie de Mie. Le modèle a été validé dans le domaine ultra-violet (de 350 nm à 400 nm) par comparaison avec des mesures expérimentales de transmission d'échantillons de suspension pour différentes concentrations. La méthode de Monte-Carlo a été retenue pour résoudre l'ETR et développée par Cyril Caliot. C'est la méthode de référence bien qu'elle soit coûteuse en temps de calcul.

Dans le cas du supporté, le modèle dit d'homogénéisation a été appliqué pour déterminer, par méthode inverse, les propriétés radiatives spectrales du média supporté dans le domaine de l'ultra-violet et du proche-visible. Elles ont été obtenues par une identification paramétrique sur un échantillon et validées sur l'ensemble du panel d'échantillon (variation du PPI de la mousse). Le modèle a permis le calcul de la vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante (VVLAER) dans les deux milieux. Ce modèle peut ainsi être utilisé pour calculer la VVLAER dans un milieu plan contenant un *nuage de particules de photo-catalyseur* ou une *mousse*. La modélisation du transfert radiatif dans les suspensions commence à faire l'objet d'un certain recul dans la littérature même si les méthodes calculatoires sont en constante évolution. En revanche, la mise au point d'un modèle radiatif dans le cas d'un média mousse 3D supporté pour des applications photo-catalytiques, constitue une nouvelle étape dans le domaine des photo-réacteurs.

Le **troisième chapitre** a concerné l'étude de la réponse de réacteurs ouverts contenant les deux mises en forme de médias et soumis à des consignes opératoires constantes ou dynamiques. L'objectif a été de développer un modèle complet de représentation de la capacité de traitement des réacteurs, étape indispensable pour une optimisation de la gestion d'un procédé solaire de photocatalyse hétérogène soumis aux fluctuations et à l'intermittence de la ressource solaire.

Afin de développer un modèle de prédiction de la capacité de traitement, la démarche adoptée s'est déroulée en trois étapes. La première étape a été de caractériser l'hydrodynamique des réacteurs mis au point. Les configurations étudiées ont été un réacteur ouvert parfaitement agité pour la suspension, et un réacteur parfaitement agité et un réacteur piston pour la mousse TiO_2 . La seconde étape a été de déterminer les cinétiques de photodégradation des couples polluant (la caféine) /médias (la suspension ou la mousse). Ces cinétiques ont été déterminées à partir d'expérimentations en réacteur fermé parfaitement agité. Le formalisme retenu a été l'écriture de lois cinétiques en puissance, fonction de la concentration en caféine et de la VVLAER monochromatique, en accord avec la source lumineuse, déterminée grâce au travail effectué dans le chapitre 2. La troisième étape a consisté à valider le couplage des modèles cinétique, radiatif et hydrodynamique, à partir d'expérimentations réalisés en réacteur ouvert en faisant varier les conditions opératoires (débit volumique d'entrée et densité de flux incidente). Le modèle, dans le cas du réacteur parfaitement agité, quel que soit le média employé, a été appliqué avec succès lors de la

confrontation avec des résultats expérimentaux de photo-dégradation de la caféine en réacteur ouvert soumis à des consignes d'irradiation représentatives de l'ensoleillement réel. Dans le cas du réacteur piston, le modèle retenu de convection-dispersion-réaction en 1D s'est avéré également satisfaisant pour représenter la réponse du réacteur soumis à des conditions dynamiques de traitement. Néanmoins un écart apparaît lorsque le débit volumique augmente qui est lié aux hypothèses simplificatrices effectuées. Un modèle 2D permettrait certainement de réduire cet écart. Le modèle a également permis de mener une comparaison des performances entre les deux médias et entre les deux configurations étudiées. Le média mousse s'est avéré être un matériau photo-catalytique préférable à la suspension car plus efficace et plus stable pour la matrice étudiée et s'affranchissant du verrou technique de la séparation.

Ce chapitre constitue un apport dans la littérature de photocatalyse hétérogène qui manque d'études expérimentales opérées en modes continu sous conditions solaires, et est relativement peu étoffée en matière de modélisation et de gestion d'un procédé. La démarche d'établissement d'un modèle complet de représentation de la capacité de traitement peut être généralisée à d'autres cas d'étude.

Le **quatrième** et dernier chapitre, a consisté en une étude expérimentale exploratoire sur la faisabilité d'utiliser un matériau composite adsorbant/photo-catalyseur comme solution de gestion de l'intermittence dans un procédé de photocatalyse hétérogène fonctionnant en mode continu. L'emploi du média selon cet objectif constitue également une nouveauté dans la littérature portant sur la photocatalyse hétérogène. Une double fonctionnalité de ce matériau était recherchée, celle de stocker le polluant lors de l'absence ou l'insuffisance de la ressource solaire et celle de photo-dégrader aussi bien le polluant en phase liquide que le polluant stocké lorsque la ressource est de nouveau suffisante. Cette double fonctionnalité permet ainsi de traiter le polluant même lorsque la ressource est insuffisante.

Le réacteur a été soumis à des consignes cycliques d'irradiation avec une alternance de phases de charge (sans lumière) et de décharge (avec lumière) à l'image du cycle jour/nuit. Il a été montré que la mousse composite se régénère lors des phases de décharge et maintient sa capacité d'adsorption lors des phases de charges. Le niveau de traitement-régénération dépend des conditions opératoires testées que sont la densité de flux incidente et le débit volumique d'entrée, ainsi que des cinétiques de photo-dégradation et d'adsorption de la mousse. La mousse composite s'est ainsi avéré être un matériau très prometteur par rapport aux objectifs recherchés.

L'objectif de ces travaux de thèse a été de se doter d'un ensemble d'outils qui permettront à termes, d'aboutir à une gestion efficace d'un procédé de photocatalyse hétérogène solaire en fonctionnement continu. Cette gestion passe par la mise en place de modèle de prédiction de la capacité de traitement afin de définir les conditions opératoires (temps de passage, volume du réacteur) favorables à l'atteinte de l'objectif de traitement (taux d'abattement et quantité). Dans la continuité de cet objectif, les points suivants seraient à compléter :

- La détermination de la VVLAER dans le cas où le flux incident est le flux solaire réel, qui comprend une part diffuse et directe et est polychromatique. Ces caractéristiques doivent être intégrées au modèle radiatif dans le cas d'études en conditions solaires ;

- Le modèle développé dans le chapitre 3, a été établi à l'échelle du laboratoire pour une matrice d'eau pure. Il est nécessaire d'exploiter ce modèle dans le cas d'une matrice plus complexe afin de tendre vers des conditions réelles d'application de post ou pré-traitement. Dans cette même perspective, il serait intéressant de valider ce modèle à l'échelle pilote en conditions réelles d'ensoleillement. Ce deuxième point repose sur le premier tiret. De plus, le passage à l'échelle pilote requiert la mise au point d'une technologie de séparation adaptée dans le cas où la suspension est employée ce qui constitue toujours un verrou à l'heure actuelle.

- Le média composite a été jugé plus favorable techniquement et scientifiquement que le media mousse, il serait intéressant de chiffrer son coût pour un emploi à l'échelle pilote ainsi que sa robustesse dans une matrice plus complexe.

- Au sujet du média composite, comme abordé en partie discussion du chapitre 4, de nombreuses études restent à mener. L'application de cycles réels d'ensoleillement est une étude qui reste à conduire afin de déterminer la capacité de traitement du réacteur dans ce cas. Des tests sur un effluent plus complexe constitue également un point essentiel ainsi qu'à des niveaux réels de concentration en micropolluants. L'aspect modélisation constitue également une étude à part entière et nécessaire pour arriver à l'objectif final. Le chapitre 3 a constitué une première brique de ce modèle, il reste l'étude du couplage adsorption/photocatalyse à conduire. Ce modèle permettrait sur le long terme le dimensionnement et le pilotage d'un procédé de sorption-photocatalyse en mode continu pour le traitement de micropolluants. Enfin des études sur l'influence de la composition en photocatalyseur/adsorbant sur l'efficacité de traitement paraissent indispensables.

Références

- 1 Rapport spécial sur les liens entre le changement climatique, la désertification, la dégradation des terres, la gestion durable des terres, la sécurité alimentaire, et les flux de gaz à effet de serre dans les écosystèmes terrestres (SRCCL), août 2019, GIEC.
 - 2 Site de l'ONU : <https://www.un.org/sustainabledevelopment/water-and-sanitation/>.
 - 3 Directives-Cadre Européenne et arrêté du 26 avril 2016.
<https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000032569558/>
 - 4 L'économie circulaire dans le petit cycle de l'eau : la réutilisation des eaux usées traitées, Institut national de l'économie circulaire, Hugo Maurer, mai 2018.
 - 5 Plan micropolluants 2016-2021 pour préserver la qualité des eaux et la biodiversité, ministère de l'environnement, de l'énergie et de la mer.
- Acosta-Herazo, R., Monterroza-Romero, J., Mueses, M.Á., Machuca-Martínez, F., Li Puma, G., 2016. Coupling the Six Flux Absorption–Scattering Model to the Henyey–Greenstein scattering phase function: Evaluation and optimization of radiation absorption in solar heterogeneous photoreactors. *Chemical Engineering Journal* 302, 86–96. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.127>
- Akehata, T., Ito, K., Inokawa, A., 1976. Light Intensity Profiles in Bubble-Dispersed Systems. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 2, 583–588. <https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.2.583>
- Alfano, O.M., Bahnemann, D., Cassano, A.E., Dillert, R., Goslich, R., 2000. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catalysis Today* 58, 199–230. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00252-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00252-2)
- Alfano, O.M., Cabrera, M.I., Cassano, A.E., 1994. Modeling of light scattering in photochemical reactors. *Chemical Engineering Science* 49, 5327–5346. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)00288-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00288-6)
- Alfano, O.M., Romero, R.L., Cassano, A.E., 1986. Radiation field modelling in photoreactors—II. Heterogeneous media. *Chemical Engineering Science* 41, 1137–1153. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(86\)87087-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)87087-7)
- Andriantsiferana, C., Mohamed, E. f., Delmas, H., 2014. Photocatalytic degradation of an azo-dye on TiO₂/activated carbon composite material. *Journal of Hazardous Materials* 35, 355–363. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.828094>
- Andronic, L., Isac, L., Miralles-Cuevas, S., Visa, M., Oller, I., Duta, A., Malato, S., 2016. Pilot-plant evaluation of TiO₂ and TiO₂-based hybrid photocatalysts for solar treatment of polluted water. *Journal of Hazardous Materials* 320, 469–478. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.013>
- Arfanis, M.K., Adamou, P., Moustakas, N.G., Triantis, T.M., Kontos, A.G., Falaras, P., 2017. Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotubes. *Chemical Engineering Journal, Intensification of Photocatalytic Processes for Niche Applications in the Area of Water, Wastewater and Air Treatment* 310, 525–536. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.098>

- Babuponnusami, A., Muthukumar, K., 2014. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 557–572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- Bahnemann, D., 2004. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy, Photocatalysis* 77, 445–459. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.03.031>
- Barber, L.B., Rapp, J.L., Kandel, C., Keefe, S.H., Rice, J., Westerhoff, P., Bertolatus, D.W., Vajda, A.M., 2019. Integrated Assessment of Wastewater Reuse, Exposure Risk, and Fish Endocrine Disruption in the Shenandoah River Watershed. *Environ. Sci. Technol.* 53, 3429–3440. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05655>
- Benotti, M.J., Stanford, B.D., Wert, E.C., Snyder, S.A., 2009. Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water. *Water Research* 43, 1513–1522. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.049>
- Berberoglu, H., Pilon, L., 2007. Experimental measurements of the radiation characteristics of *Anabaena variabilis* ATCC 29413-U and *Rhodobacter sphaeroides* ATCC 49419. *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 4772–4785. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.08.018>
- Bernard, 2004. Génie énergétique - Energie solaire Calculs et optimisation, ellipses. ed, Technosup. ellipses.
- Blanco-Galvez et al., 2006. Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection of Water: Recent Overview. *Journal of Solar Energy Engineering*.
- Bohren, Huffman, n.d. Mie - scatterlib [WWW Document]. URL <http://scatterlib.wikidot.com/mie> (accessed 9.16.19).
- Boulinguez, B., Bouzaza, A., Merabet, S., Wolbert, D., 2008. Photocatalytic degradation of ammonia and butyric acid in plug-flow reactor: Degradation kinetic modeling with contribution of mass transfer. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 200, 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.08.005>
- Brandi, R.J., Citroni, M.A., Alfano, O.M., Cassano, A.E., 2003. Absolute quantum yields in photocatalytic slurry reactors. *Chemical Engineering Science, 17th International Symposium of Chemical Reaction Engineering (IS CRE 17)* 58, 979–985. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00638-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00638-3)
- Bruton, T., Alboloushi, A., de la Garza, B., Kim, B.-O., Halden, R.U., 2010. Fate of Caffeine in the Environment and Ecotoxicological Considerations, in: *Contaminants of Emerging Concern in the Environment: Ecological and Human Health Considerations*, ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 257–273. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1048.ch012>
- Bustillo-Lecompte, C.F., Mehrvar, M., 2016. Treatment of an actual slaughterhouse wastewater by integration of biological and advanced oxidation processes: Modeling, optimization, and cost-effectiveness analysis. *Journal of Environmental Management* 182, 651–666. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.044>
- C. Caliot, 2020. Integral Formulation and Monte-Carlo Algorithms for Computing Solar Transmittivity and Irradiance in a slab containing a semi-transparent media.

- Cabrera Reina, A., Miralles-Cuevas, S., Cornejo, L., Pomares, L., Polo, J., Oller, I., Malato, S., 2020. The influence of location on solar photo-Fenton: Process performance, photoreactor scaling-up and treatment cost. *Renewable Energy* 145, 1890–1900. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.113>
- Carbajo, J., Tolosana-Moranchel, A., Casas, J.A., Faraldos, M., Bahamonde, A., 2018. Analysis of photoefficiency in TiO₂ aqueous suspensions: Effect of titania hydrodynamic particle size and catalyst loading on their optical properties. *Applied Catalysis B: Environmental* 221, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.032>
- Cédat, B., 2016. Evaluation du procédé UV/H₂O₂ pour la désinfection et l'élimination des micropolluants en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées en petites stations d'épuration (phdthesis). Université de Lyon.
- Chandrasekhar, 1960. *Radiative Transfer.*, Dover publications Inc. ed. New York.
- Chang, S., Yang, X., Sang, Y., Liu, H., 2016. Highly Efficient Photocatalysts and Continuous-Flow Photocatalytic Reactors for Degradation of Organic Pollutants in Wastewater. *Chemistry – An Asian Journal* 11, 2352–2371. <https://doi.org/10.1002/asia.201600363>
- Chekem, C.T., Richardson, Y., Plantard, G., Blin, J., Goetz, V., 2017. From Biomass Residues to Titania Coated Carbonaceous Photocatalysts: A Comparative Analysis of Different Preparation Routes for Water Treatment Application. *Waste Biomass Valor* 8, 2721–2733. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9789-5>
- Chen, D., Ray, A.K., 1999. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 23, 143–157. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00068-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00068-5)
- Chen, H.-W., Ku, Y., Irawan, A., 2007. Photodecomposition of o-cresol by UV-LED/TiO₂ process with controlled periodic illumination. *Chemosphere* 69, 184–190. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.051>
- Chin, S.S., Lim, T.M., Chiang, K., Fane, A.G., 2007. Hybrid low-pressure submerged membrane photoreactor for the removal of bisphenol A. *Desalination, Wastewater Reclamation and Reuse for Sustainability* 202, 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.062>
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* 44, 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- Chuang, L.C., Luo, C.H., Huang, S.W., Wu, Y.C., Huang, Y.C., 2011a. Photocatalytic Degradation Mechanism and Kinetics of Caffeine in Aqueous Suspension of Nano-TiO₂ [WWW Document]. *Advanced Materials Research*. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.214.97>
- Chuang, L.C., Luo, C.H., Huang, S.W., Wu, Y.C., Huang, Y.C., 2011b. Photocatalytic Degradation Mechanism and Kinetics of Caffeine in Aqueous Suspension of Nano-TiO₂ [WWW Document]. *Advanced Materials Research*. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.214.97>

- Clarizia, L., Russo, D., Di Somma, I., Marotta, R., Andreozzi, R., 2017. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 209, 358–371. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>
- Côme, G.-M., 1995. *Cinétique chimique générale - Cinétique expérimentale*. Technique de l'ingénieur 25.
- Coquard, R., Baillis, D., Randrianalisoa, J., 2011. Homogeneous phase and multi-phase approaches for modeling radiative transfer in foams. *International Journal of Thermal Sciences* 50, 1648–1663. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2011.04.012>
- Cornet, J.-F., 2007. *Procédés Limités par le Transfert de Rayonnement en Milieu Hétérogène*.
- Cornet, J.F., Dussap, C.G., Dubertret, G., 1992. A structured model for simulation of cultures of the cyanobacterium *Spirulina platensis* in photobioreactors: I. Coupling between light transfer and growth kinetics. *Biotechnology and Bioengineering* 40, 817–825. <https://doi.org/10.1002/bit.260400709>
- Cornet, J.-F., Dussap, C.G., Gros, J.-B., Binois, C., Lasseur, C., 1995. A simplified monodimensional approach for modeling coupling between radiant light transfer and growth kinetics in photobioreactors. *Chemical Engineering Science* 50, 1489–1500. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00022-W](https://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00022-W)
- Correia, F., 2011. *Etude expérimentale et modélisation de réacteurs photochimiques solaires : performances des médias photocatalytiques* (These de doctorat). Perpignan.
- Correia, F., Goetz, V., Plantard, G., Sacco, D., 2011. A Model for Solar Photocatalytic Mineralization. *J. Sol. Energy Eng* 133. <https://doi.org/10.1115/1.4004242>
- Costa, E.P., Roccamante, M., Amorim, C.C., Oller, I., Sánchez Pérez, J.A., Malato, S., 2020. New trend on open solar photoreactors to treat micropollutants by photo-Fenton at circumneutral pH: Increasing optical pathway. *Chemical Engineering Journal* 385, 123982. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123982>
- Craig F. Bohren, Donald R. Huffman, 1998. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley Science Paperback Series.
- Cunsolo, S., Coquard, R., Baillis, D., Bianco, N., 2016. Radiative properties modeling of open cell solid foam: Review and new analytical law. *International Journal of Thermal Sciences* 104, 122–134. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2015.12.017>
- Cunsolo, S., Coquard, R., Baillis, D., Chiu, W.K.S., Bianco, N., 2017. Radiative properties of irregular open cell solid foams. *International Journal of Thermal Sciences* 117, 77–89. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2017.03.007>
- Dahi, G., 2016. *Etude expérimentale et modélisation par approche radiative d'un photoréacteur pour la production d'hydrogène*.
- Dahi, G., Eskandari, A., Dauchet, J., Gros, F., Roudet, M., Cornet, J.-F., 2015. A novel experimental bench dedicated to the accurate radiative analysis of photoreactors: The case study of CdS catalyzed hydrogen production from sacrificial donors. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 98, 174–186. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.09.015>

- Dalmazio et al., 2005. Advanced Oxidation of Caffeine in Water: On-Line and Real-Time Monitoring by Electrospray Ionization Mass Spectrometry | Environmental Science & Technology.
- Damodar, R.A., Jagannathan, K., Swaminathan, T., 2007. Decolourization of reactive dyes by thin film immobilized surface photoreactor using solar irradiation. *Solar Energy* 81, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2006.07.001>
- Darowna, D., Grondzewska, S., Morawski, A.W., Mozia, S., 2014. Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from primary and secondary effluents in a photocatalytic membrane reactor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 89, 1265–1273. <https://doi.org/10.1002/jctb.4386>
- De la Obra Jiménez, I., Esteban García, B., Rivas Ibáñez, G., Casas López, J.L., Sánchez Pérez, J.A., 2019. Continuous flow disinfection of WWTP secondary effluents by solar photo-Fenton at neutral pH in raceway pond reactors at pilot plant scale. *Applied Catalysis B: Environmental* 247, 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.093>
- Delatorre, J., Baud, G., Béziau, J.J., Blanco, S., Caliot, C., Cornet, J.F., Coustet, C., Dauchet, J., El Hafi, M., Eymet, V., Fournier, R., Gautrais, J., Gourmel, O., Joseph, D., Meilhac, N., Pajot, A., Paulin, M., Perez, P., Piaud, B., Roger, M., Rolland, J., Veynandt, F., Weitz, S., 2014. Monte Carlo advances and concentrated solar applications. *Solar Energy* 103, 653–681. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.02.035>
- Dillert, R., Cassano, A.E., Goslich, R., Bahnemann, D., 1999. Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment. *Catalysis Today* 54, 267–282. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00188-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00188-1)
- Doll, Frimmel, 2005. Cross-flow microfiltration with periodical back-washing for photocatalytic degradation of pharmaceutical and diagnostic residues-evaluation of the long-term stability of the photocatalytic activity of TiO₂. *Water Research*.
- Doll, T.E., Frimmel, F.H., 2005. Cross-flow microfiltration with periodical back-washing for photocatalytic degradation of pharmaceutical and diagnostic residues-evaluation of the long-term stability of the photocatalytic activity of TiO₂. *Water Research* 39, 847–854. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.11.029>
- Emeline, A.V., Ryabchuk, V., Serpone, N., 2000. Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions Prospect of distinguishing between two kinetic models 9.
- Feitz, A.J., Boyden, B.H., Waite, T.D., 2000. Evaluation of two solar pilot scale fixed-bed photocatalytic reactors. *Water Research* 34, 3927–3932. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00153-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00153-6)
- Fernández-Ibáñez, P., Blanco, J., Malato, S., Nieves, F.J. de las, 2003. Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *Water Research* 37, 3180–3188. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00157-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00157-X)
- Frank P. Incropera, David P. DeWitt, 2017. Radiation: Processes and Properties, in: *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. Wiley.

- Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D.A., 2008. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* 63, 515–582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
- Galtier, M., Blanco, S., Caliot, C., Coustet, C., Dauchet, J., El Hafi, M., Eymet, V., Fournier, R., Gautrais, J., Khuong, A., Piaud, B., Terrée, G., 2013. Integral formulation of null-collision Monte Carlo algorithms. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 125, 57–68. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.04.001>
- Ganiyu, S.O., van Hullebusch, E.D., Cretin, M., Esposito, G., Oturan, M.A., 2015. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. *Separation and Purification Technology, Environmental Nanotechnology and Sustainability in Water Treatment in honor of Professor Chin-Pao Huang, Ph.D, Harvard University, Donald C. Philips, Professor Civil and Environmental Engineering, University of Delaware, USA* 156, 891–914. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.059>
- Giannakis et al., 2015. Environmental considerations on solar disinfection of wastewater and the subsequent bacterial (re)growth | Request PDF. *Photochem. Photobiol. Sci.*
- Glaze, W.H., 1987. Drinking-water treatment with ozone. *Environmental Science & Technology* 21, 224–230. <https://doi.org/10.1021/es00157a001>
- Goetz, V., Cambon, J.P., Sacco, D., Plantard, G., 2009. Modeling aqueous heterogeneous photocatalytic degradation of organic pollutants with immobilized TiO₂. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48, 532–537. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.06.013>
- Goetz, V., Janin, T., Plantard, G., Brosillon, S., 2013. Hybridation between Heterogeneous Photocatalysis and Adsorption. *International Journal of Engineering Practical Research* 2, 8.
- Gonzalez-Olmos, R., Martin, M.J., Georgi, A., Kopinke, F.-D., Oller, I., Malato, S., 2012. Zeolites as heterogeneous catalysts in solar Fenton-like reactions at neutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental* 125, 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.022>
- 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, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.12.009>
- Goswami, Kreith, Kreider, 2000. *Principles of Solar Engineering*, second edition. ed. T aylor & Francis.
- Guévelou, S., Rousseau, B., Domingues, G., Vicente, J., Caliot, C., 2016. Representative elementary volumes required to characterize the normal spectral emittance of silicon carbide foams used as volumetric solar absorbers. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 93, 118–129. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.09.069>
- Guillard, C., Disdier, J., Monnet, C., Dussaud, J., Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M.I., Herrmann, J.-M., 2003. Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 46, 319–332. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00264-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00264-9)

- Hale, Bohn, 1993. Measurement of the radiative transport properties of reticulated alumina foams, in: Proceedings. Presented at the ASME/ASES Joint Solar Energy Conf., United States.
- Hendricks, Howell, 1995. Novel discrete ordinates radiative modelling in reticulated porous ceramics, in: Proceedings. Presented at the 30th International Heat Transfer Conf., ASME.
- Hendricks, Howell, 1994. Inverse Radiative Analysis to Determine Spectral Radiative properties Using Discrete Ordinates Techniques, in: Proceedings. Presented at the 10th International Heat Transfer Conference, Institution of Chemical Engineers, United Kingdom.
- Hendricks, T.J., Howell, J.R., 1996. Absorption/Scattering Coefficients and Scattering Phase Functions in Reticulated Porous Ceramics. *J. Heat Transfer* 118, 79–87. <https://doi.org/10.1115/1.2824071>
- Herrmann, J.-M., Matos, J., Disdier, J., Guillard, C., Laine, J., Malato, S., Blanco, J., 1999. Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension. *Catalysis Today* 54, 255–265. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00187-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00187-X)
- Horikoshi, S., Serpone, N., 2020. Can the photocatalyst TiO₂ be incorporated into a wastewater treatment method? Background and prospects. *Catalysis Today, SI: Advance in Photocatalysis* 340, 334–346. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.020>
- Ibhadon, A.O., Arabatzis, I.M., Falaras, P., Tsoukleris, D., 2007. The design and photoreaction kinetic modeling of a gas-phase titania foam packed bed reactor. *Chemical Engineering Journal* 133, 317–323. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.02.018>
- Inbar, Y., 2007. New Standards for Treated Wastewater Reuse in Israel, in: Zaidi, M.K. (Ed.), *Wastewater Reuse–Risk Assessment, Decision-Making and Environmental Security*, NATO Science for Peace and Security Series. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 291–296. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6027-4_28
- Janin, T., 2011. Traitement d’effluents phytosanitaires par héliocatalyse – Hybridation sorption/photocatalyse.
- Janin, T., Goetz, V., Brosillon, S., Plantard, G., 2013. Solar photocatalytic mineralization of 2,4-dichlorophenol and mixtures of pesticides: Kinetic model of mineralization. *Solar Energy* 87, 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.10.017>
- Janssens, R., Mandal, M.K., Dubey, K.K., Luis, P., 2017. Slurry photocatalytic membrane reactor technology for removal of pharmaceutical compounds from wastewater: Towards cytostatic drug elimination. *Science of The Total Environment* 599–600, 612–626. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.253>
- Jing, D., Song, D., 2017. Optical properties of nanofluids considering particle size distribution: Experimental and theoretical investigations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 78, 452–465. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.084>
- Joannis-Cassan, Rodriguez-Castillo, Dezani, Gomez Canela, Reoyo-Pratz, Barata, Lacorte, Plantard, 2020. Towards an innovative combined process coupling biodegradation and

- photo-oxidation for the removal of pharmaceutical residues. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*.
- Jodar-Abellan, A., López-Ortiz, M.I., Melgarejo-Moreno, J., 2019. Wastewater Treatment and Water Reuse in Spain. Current Situation and Perspectives. *Water* 11, 1551. <https://doi.org/10.3390/w11081551>
- Julcour Lebigue, C., Andriantsiferana, C., N'Guessan Krou, Ayril, C., Mohamed, E., Wilhelm, A.-M., Delmas, H., Le Coq, L., Gerente, C., Smith, K.M., Pullket, S., Fowler, G.D., Graham, N.J.D., 2010. Application of sludge-based carbonaceous materials in a hybrid water treatment process based on adsorption and catalytic wet air oxidation. *Journal of Environmental Management* 91, 2432–2439. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.06.008>
- Kacem, M., Goetz, V., Plantard, G., Wery, N., 2015. Modeling heterogeneous photocatalytic inactivation of *E. coli* using suspended and immobilized TiO₂ reactors. *AIChE Journal* 61, 2532–2542. <https://doi.org/10.1002/aic.14834>
- Kanakaraju, D., Glass, B.D., Oelgemöller, M., 2018. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of Environmental Management* 219, 189–207. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>
- Keller, N., Rebmann, G., Barraud, E., Zahraa, O., Keller, V., 2005. Macroscopic carbon nanofibers for use as photocatalyst support. *Catalysis Today, Environmental Applications of Photocatalysis, 3rd European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications* 101, 323–329. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.021>
- Khan, Reed, Rasul, 2012. Thin-film fixed-bed reactor (TFFBR) for solar photocatalytic inactivation of aquaculture pathogen *Aeromonas hydrophila*. *BMC Microbiology*.
- Kosmulski, M., 2002. The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase. *Advances in Colloid and Interface Science* 99, 255–264. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00080-5](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00080-5)
- Kribéche, M.E.A., Sehili, T., Lesage, G., Mendret, J., Brosillon, S., 2016. Insight into photochemical oxidation of Fenuron in water using iron oxide and oxalate: The roles of the dissolved oxygen. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 329, 120–129. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.06.021>
- Kribus, A., Gray, Y., Grijnevich, M., Mittelman, G., Mey-Cloutier, S., Caliot, C., 2014. The promise and challenge of solar volumetric absorbers. *Solar Energy* 110, 463–481. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.09.035>
- Lado Ribeiro, A.R., Moreira, N.F.F., Li Puma, G., Silva, A.M.T., 2019. Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies. *Chemical Engineering Journal* 363, 155–173. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.080>
- Lagarias, J., Reeds, J., Wright, M., Wright, P., 1998. Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions. *SIAM J. Optim.* 9, 112–147. <https://doi.org/10.1137/S1052623496303470>
- Lasa, H. de, Serrano, B., Salaices, M., 2005. *Photocatalytic Reaction Engineering*. Springer US.

- Le Cloirec, 2017. L'adsorption dans le traitement de l'air.
- Lekkas, P.T., 2014. TiO₂ photocatalytic degradation of caffeine and ecotoxicological assessment of oxidation by-products [WWW Document]. URL https://journal.gnest.org/publication/gnest_01346 (accessed 5.22.20).
- Levenspiel, O., 1999. Chemical Reaction Engineering, Third Edition. ed. John Wiley & Sons.
- Lhomme, L., Brosillon, S., Wolbert, D., 2008. Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO₂ coated media. *Chemosphere* 70, 381–386. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.07.004>
- Li puma, G., 2005. Dimensionless Analysis of Photocatalytic Reactors Using Suspended Solid Photocatalysts. *Chemical Engineering Research and Design*, 7th World Congress of Chemical Engineering 83, 820–826. <https://doi.org/10.1205/cherd.04336>
- Li Puma, G., Brucato, A., 2007. Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption–scattering models. *Catalysis Today, Materials, Applications and Processes in Photocatalysis* 122, 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.027>
- Li Puma, G., Toepfer, B., Gora, A., 2007. Photocatalytic oxidation of multicomponent systems of herbicides: Scale-up of laboratory kinetics rate data to plant scale. *Catalysis Today, Advanced Catalytic Oxidation Processes* 124, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.047>
- Liao, W., Zheng, T., Wang, P., Tu, S., Pan, W., 2010. Efficient microwave-assisted photocatalytic degradation of endocrine disruptor dimethyl phthalate over composite catalyst ZrO_x/ZnO. *Journal of Environmental Sciences* 22, 1800–1806. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60322-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60322-3)
- Liu, N., Lu, N., Yu, H., Chen, S., Quan, X., 2020. Efficient day-night photocatalysis performance of 2D/2D Ti₃C₂/Porous g-C₃N₄ nanolayers composite and its application in the degradation of organic pollutants. *Chemosphere* 246, 125760. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125760>
- Long, S., Wang, H., He, K., Zhou, C., Zeng, G., Lu, Y., Cheng, M., Song, B., Yang, Y., Wang, Z., Luo, X., Xie, Q., 2020. 3D graphene aerogel based photocatalysts: Synthesized, properties, and applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 594, 124666. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124666>
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment* 473–474, 619–641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Luo, Y., Wei, X., Gao, B., Zou, W., Zheng, Y., Yang, Y., Zhang, Y., Tong, Q., Dong, L., 2019. Synergistic adsorption-photocatalysis processes of graphitic carbon nitrate (g-C₃N₄) for contaminant removal: Kinetics, models, and mechanisms. *Chemical Engineering Journal* 375, 122019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122019>
- Majdi Kacem, 2015. Inactivation bactérienne par photocatalyse hétérogène: application à *Escherichia Coli*. PROMES-CNRS.

- Majumder, A., Gupta, B., Gupta, A.K., 2019. Pharmaceutically active compounds in aqueous environment: A status, toxicity and insights of remediation. *Environmental Research* 176, 108542. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108542>
- Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Richter, C., 2002. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 1–15. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00315-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00315-0)
- 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, 1–59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>
- Malato, S., Maldonado, M.I., Fernandez-Ibanez, P., Oller, I., Polo, I., Sánchez-Moreno, R., 2015. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. *Materials Science in Semiconductor Processing* 42, 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.017>
- Mansas, C., Mendret, J., Brosillon, S., Ayral, A., 2020. Coupling catalytic ozonation and membrane separation: A review. *Separation and Purification Technology* 236, 116221. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116221>
- Marcì, G., Augugliaro, V., López-Muñoz, M.J., Martín, C., Palmisano, L., Rives, V., Schiavello, M., Tilley, R.J.D., Venezia, A.M., 2001. Preparation Characterization and Photocatalytic Activity of Polycrystalline ZnO/TiO₂ Systems. 1. Surface and Bulk Characterization. *J. Phys. Chem. B* 105, 1026–1032. <https://doi.org/10.1021/jp003172r>
- Marques, R.R.N., Sampaio, M.J., Carrapiço, P.M., Silva, C.G., Morales-Torres, S., Dražić, G., Faria, J.L., Silva, A.M.T., 2013. Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for emerging pollutants. *Catalysis Today*, SELECTED CONTRIBUTIONS OF THE 7th EUROPEAN MEETING ON SOLAR CHEMISTRY AND PHOTOCATALYSIS: ENVIRONMENTAL APPLICATIONS (SPEA 7) 209, 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.10.008>
- Martín, C.A., Baltanás, M.A., Cassano, A.E., 1996. Photocatalytic reactors II. Quantum efficiencies allowing for scattering effects. An experimental approximation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 94, 173–189. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04208-3](https://doi.org/10.1016/1010-6030(95)04208-3)
- Martins, A.C., Cazetta, A.L., Pezoti, O., Souza, J.R.B., Zhang, T., Pilau, E.J., Asefa, T., Almeida, V.C., 2017. Sol-gel synthesis of new TiO₂ /activated carbon photocatalyst and its application for degradation of tetracycline. *Ceramics International* 43, 4411–4418. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.088>
- Martín-Sómer, M., Pablos, C., de Diego, A., van Grieken, R., Encinas, Á., Monsalvo, V.M., Marugán, J., 2019. Novel macroporous 3D photocatalytic foams for simultaneous wastewater disinfection and removal of contaminants of emerging concern. *Chemical Engineering Journal* 366, 449–459. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.102>
- 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, 10–20. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3191>

- Matos, J., Laine, J., Herrmann, J.-M., 1998. Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental* 18, 281–291. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00051-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00051-4)
- Matos, J., Miralles-Cuevas, S., Ruíz-Delgado, A., Oller, I., Malato, S., 2017. Development of TiO₂-C photocatalysts for solar treatment of polluted water. *Carbon* 122, 361–373. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.091>
- Mendret, J., Azais, A., Favier, T., Brosillon, S., 2019. Urban wastewater reuse using a coupling between nanofiltration and ozonation: Techno-economic assessment. *Chemical Engineering Research and Design* 145, 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.02.034>
- Mendret, J., Hatat-Fraile, M., Rivallin, M., Brosillon, S., 2013. Hydrophilic composite membranes for simultaneous separation and photocatalytic degradation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology* 111, 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.030>
- Merzlyak, M.N., Razi Naqvi, K., 2000. On recording the true absorption spectrum and the scattering spectrum of a turbid sample: application to cell suspensions of the cyanobacterium *Anabaena variabilis*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 58, 123–129. [https://doi.org/10.1016/S1011-1344\(00\)00114-7](https://doi.org/10.1016/S1011-1344(00)00114-7)
- Miao, Z., Xu, D., Ouyang, J., Guo, G., Zhao, X., Tang, Y., 2002. Electrochemically Induced Sol–Gel Preparation of Single-Crystalline TiO₂ Nanowires. *Nano Lett.* 2, 717–720. <https://doi.org/10.1021/nl025541w>
- MiarAlipour, S., Friedmann, D., Scott, J., Amal, R., 2018. TiO₂/porous adsorbents: Recent advances and novel applications. *Journal of Hazardous Materials* 341, 404–423. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.070>
- Miguet, M., 2015. Adsorption de COV issus d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire (These de doctorat). Perpignan.
- Miguet, M., Goetz, V., Plantard, G., Jaeger, Y., 2016. Sustainable Thermal Regeneration of Spent Activated Carbons by Solar Energy: Application to Water Treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 7003–7011. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01260>
- Miguet, M., Goetz, V., Plantard, G., Jaeger, Y., 2015. Removal of a Chlorinated Volatile Organic Compound (Perchloroethylene) from the Aqueous Phase by Adsorption on Activated Carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 9813–9823. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02364>
- Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewes, J.E., Hübner, U., 2018. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research* 139, 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
- Mills, A., Wang, J., Ollis, D.F., 2006. Dependence of the kinetics of liquid-phase photocatalyzed reactions on oxygen concentration and light intensity. *Journal of Catalysis* 243, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.025>
- Molinari, 2008. Degradation of the drugs Gemfibrozil and Tamoxifen in pressurized and depressurized membrane photoreactors using suspended polycrystalline TiO₂ as catalyst. *Journal of Membrane Science*.

- Molinari, R., Pirillo, F., Loddo, V., Palmisano, L., 2006. Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor. *Catalysis Today, Catalysis in Membrane Reactors* 118, 205–213. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.091>
- Monteiro, R.A.R., Rodrigues-Silva, C., Lopes, F.V.S., Silva, A.M.T., Boaventura, R.A.R., Vilar, V.J.P., 2015. Evaluation of a solar/UV annular pilot scale reactor for 24h continuous photocatalytic oxidation of n-decane. *Chemical Engineering Journal* 280, 409–416. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.014>
- Motegh, M., Cen, J., Appel, P.W., van Ommen, J.R., Kreutzer, M.T., 2012. Photocatalytic-reactor efficiencies and simplified expressions to assess their relevance in kinetic experiments. *Chemical Engineering Journal, 22nd International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE 22)* 207–208, 607–615. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.023>
- Mozia, S., 2010. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Separation and Purification Technology* 73, 71–91. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.03.021>
- Mozia, S., Tomaszewska, M., Morawski, A.W., 2005. A new photocatalytic membrane reactor (PMR) for removal of azo-dye Acid Red 18 from water. *Applied Catalysis B: Environmental* 59, 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.01.011>
- Mueses, M.A., Machuca-Martinez, F., Hernández-Ramírez, A., Li Puma, G., 2015. Effective radiation field model to scattering – Absorption applied in heterogeneous photocatalytic reactors. *Chemical Engineering Journal* 279, 442–451. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.056>
- Mukherjee, M., Jensen, O., 2020. Making water reuse safe: A comparative analysis of the development of regulation and technology uptake in the US and Australia. *Safety Science* 121, 5–14. <https://doi.org/10.1016/j.ssci.2019.08.039>
- Muñoz, V., Casado, C., Suárez, S., Sánchez, B., Marugán, J., 2019. Photocatalytic NO_x removal: Rigorous kinetic modelling and ISO standard reactor simulation. *Catalysis Today, SI: Proc PSS2017* 326, 82–93. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.09.001>
- Muruganandham, M., Suri, R.P.S., Jafari, S., Sillanpää, M., Lee, G.-J., Wu, J.J., Swaminathan, M., 2014. Recent Developments in Homogeneous Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. *International Journal of Photoenergy*. <https://doi.org/10.1155/2014/821674>
- Nicolella, C., Rovatti, M., 1998. Mathematical modeling of monolith reactors for photocatalytic oxidation of air contaminants. *Chemical Engineering Journal* 69, 119–126. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(97\)00118-6](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(97)00118-6)
- Ochuma, I.J., Osibo, O.O., Fishwick, R.P., Pollington, S., Wagland, A., Wood, J., Winterbottom, J.M., 2007. Three-phase photocatalysis using suspended titania and titania supported on a reticulated foam monolith for water purification. *Catalysis Today, Special Issue Dedicated to Mike Winterbottom* 128, 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.05.015>

- Ohko, Y., Hashimoto, K., Fujishima, A., 1997. Kinetics of Photocatalytic Reactions under Extremely Low-Intensity UV Illumination on Titanium Dioxide Thin Films. *J. Phys. Chem. A* 101, 8057–8062. <https://doi.org/10.1021/jp972002k>
- Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A., 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of The Total Environment* 409, 4141–4166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>
- Orha, C., Pode, R., Manea, F., Lazau, C., Bandas, C., 2017. Titanium dioxide-modified activated carbon for advanced drinking water treatment. *Process Safety and Environmental Protection* 108, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.07.013>
- Otálvaro-Marín, H.L., González-Caicedo, F., Arce-Sarria, A., Mueses, M.A., Crittenden, J.C., Machuca-Martinez, F., 2019. Scaling-up a heterogeneous H₂O₂/TiO₂/solar-radiation system using the Damköhler number. *Chemical Engineering Journal* 364, 244–256. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.141>
- Oturan, Aaron, 2014. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>
- Parmon, Emeline, Serpone, 2002. Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis. ResearchGate.
- Pauly, M., Kollig, T., Keller, A., 2000. Metropolis Light Transport for Participating Media, in: Péroche, B., Rushmeier, H. (Eds.), *Rendering Techniques 2000*, Eurographics. Springer, Vienna, pp. 11–22. https://doi.org/10.1007/978-3-7091-6303-0_2
- Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., O'Shea, K., Entezari, M.H., Dionysiou, D.D., 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 125, 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
- Peralta Muniz Moreira, R., Li Puma, G., 2020. Multiphysics Computational Fluid-Dynamics (CFD) Modeling of Annular Photocatalytic Reactors by the Discrete Ordinates Method (DOM) and the Six-Flux Model (SFM) and Evaluation of the Contaminant Intrinsic Kinetics Constants. *Catalysis Today*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.01.012>
- Plakas, K.V., Sarasidis, V.C., Patsios, S.I., Lambropoulou, D.A., Karabelas, A.J., 2016. Novel pilot scale continuous photocatalytic membrane reactor for removal of organic micropollutants from water. *Chemical Engineering Journal* 304, 335–343. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.075>
- Plantard, G., Azais, A., Mendret, J., Brosillon, S., Goetz, V., 2018. Coupling of photocatalytic and separation processes as a contribution to mineralization of wastewater. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 134, 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.10.014>

- Plantard, G., Goetz, V., 2014. Correlations between optical, specific surface and photocatalytic properties of media integrated in a photo-reactor. *Chemical Engineering Journal* 252, 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.055>
- Plantard, G., Goetz, V., Sacco, D., 2011. TiO₂-coated foams as a medium for solar catalysis. *Materials Research Bulletin* 46, 231–234. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.11.011>
- Plantard, G., Janin, T., Goetz, V., Brosillon, S., 2012. Solar photocatalysis treatment of phytosanitary refuses: Efficiency of industrial photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 115–116, 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.034>
- Pruvost, J., Cornet, J.F., Goetz, V., Legrand, J., 2011a. Modeling dynamic functioning of rectangular photobioreactors in solar conditions. *AIChE Journal* 57, 1947–1960. <https://doi.org/10.1002/aic.12389>
- Pruvost, J., Cornet, J.F., Goetz, V., Legrand, J., 2011b. Modeling dynamic functioning of rectangular photobioreactors in solar conditions. *AIChE Journal* 57, 1947–1960. <https://doi.org/10.1002/aic.12389>
- R. Buras, B. Mayer, 2011. (Efficient Unbiased Variance Reduction Techniques for Monte Carlo Simulations of Radiative Transfer in Cloudy Atmospheres: The Solution | Request PDF. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*.
- Rahim Pouran, S., Abdul Aziz, A.R., Wan Daud, W.M.A., 2015. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21, 53–69. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.005>
- Randrianalisoa, J., Baillis, D., 2010. Radiative Transfer in Dispersed Media: Comparison Between Homogeneous Phase and Multiphase Approaches. *J. Heat Transfer* 132. <https://doi.org/10.1115/1.4000237>
- Reis, J.C.R., Iglesias, T.P., Douh ret, G., Davis, M.I., 2009. The permittivity of thermodynamically ideal liquid mixtures and the excess relative permittivity of binary dielectrics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 3977–3986. <https://doi.org/10.1039/B820613A>
- Reoyo-Pratz, Joannis-Cassan, Hammadi, Goetz, Plantard, 2020. Photo-oxidation of three major pharmaceuticals in urban wastewater under artificial and solar irradiations. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*.
- Ribeiro, E., Plantard, G., Teyssandier, F., Maury, F., Sadiki, N., Chaumont, D., Goetz, V., 2020. Activated-carbon/TiO₂ composites preparation: An original grafting by milling approach for solar water treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8, 104115. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104115>
- Rico-Santacruz, M., García-Muñoz, P., Keller, V., Batail, N., Pham, C., Robert, D., Keller, N., 2019. Alveolar TiO₂- β -SiC photocatalytic composite foams with tunable properties for water treatment. *Catalysis Today, SI: SPEA10* 328, 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.059>
- Rietveld, H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Cryst* 2, 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>

- Rifai, A., 2013. Etude de la dégradation par photolyse directe de pesticides - Caractérisation structurale et toxicité potentielle des photoproduits. Ecole Polytechnique X.
- Roccamante, M., Salmerón, I., Ruiz, A., Oller, I., Malato, S., 2019. New approaches to solar Advanced Oxidation Processes for elimination of priority substances based on electrooxidation and ozonation at pilot plant scale. *Catalysis Today*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.014>
- Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J.A., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M.J., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., 2009. Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation. *Chemosphere* 74, 825–831. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.10.010>
- Rosset, A., 2017. Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire (These de doctorat). Perpignan.
- Sabaté, J., Cervera-March, S., Simarro, R., Giménez, J., 1990. Photocatalytic production of hydrogen from sulfide and sulfite waste streams: a kinetic model for reactions occurring in illuminating suspensions of CdS. *Chemical Engineering Science* 45, 3089–3096. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(90\)80055-J](https://doi.org/10.1016/0009-2509(90)80055-J)
- Salaeh, S., Kovacic, M., Kosir, D., Kusic, H., Lavrencic Stangar, U., Dionysiou, D.D., Loncaric Bozic, A., 2017. Reuse of TiO₂-based catalyst for solar driven water treatment; thermal and chemical reactivation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 333, 117–129. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.10.015>
- Salaices, M., Serrano, B., de Lasa, H.I., 2001. Photocatalytic Conversion of Organic Pollutants Extinction Coefficients and Quantum Efficiencies. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 5455–5464. <https://doi.org/10.1021/ie0102551>
- Salgado-Tránsito, I., Jiménez-González, A.E., Ramón-García, M.L., Pineda-Arellano, C.A., Estrada-Gasca, C.A., 2015. Design of a novel CPC collector for the photodegradation of carbaryl pesticides as a function of the solar concentration ratio. *Solar Energy* 115, 537–551. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.02.034>
- Sánchez Pérez, J.A., Arzate, S., Soriano-Molina, P., García Sánchez, J.L., Casas López, J.L., Plaza-Bolaños, P., 2020. Neutral or acidic pH for the removal of contaminants of emerging concern in wastewater by solar photo-Fenton? A techno-economic assessment of continuous raceway pond reactors. *Science of The Total Environment* 736, 139681. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139681>
- Sarasidis, V.C., Plakas, K.V., Patsios, S.I., Karabelas, A.J., 2014. Investigation of diclofenac degradation in a continuous photo-catalytic membrane reactor. Influence of operating parameters. *Chemical Engineering Journal* 239, 299–311. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.026>
- Satuf, M.L., Brandi, R.J., Cassano, A.E., Alfano, O.M., 2008. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study. *Applied Catalysis B: Environmental* 82, 37–49. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.003>
- Schweich, D., 2001. Génie de la réaction chimique. Editions TEC&DOC.

- Segelstein, n.d. Refractive index of H₂O, D₂O (Water, heavy water, ice) [WWW Document]. URL <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=H2O&page=Segelstein> (accessed 9.16.19).
- Serpone, N., Sauvé, G., Koch, R., Tahiri, H., Pichat, P., Piccinini, P., Pelizzetti, E., Hidaka, H., 1996. Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: relative photonic efficiencies ζ_r . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 94, 191–203. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04223-7](https://doi.org/10.1016/1010-6030(95)04223-7)
- Shahin, A., Bachir, W., Sayem El-Daher, M., 2019. Polystyrene Microsphere Optical Properties by Kubelka–Munk and Diffusion Approximation with a Single Integrating Sphere System: A Comparative Study [WWW Document]. *Journal of Spectroscopy*. <https://doi.org/10.1155/2019/3406319>
- Sheng, Y., Wei, Z., Miao, H., Yao, W., Li, H., Zhu, Y., 2019. Enhanced organic pollutant photodegradation via adsorption/photocatalysis synergy using a 3D g-C₃N₄/TiO₂ free-separation photocatalyst. *Chemical Engineering Journal* 370, 287–294. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.197>
- Shon, H.K., Phuntsho, S., Vigneswaran, S., 2008. Effect of photocatalysis on the membrane hybrid system for wastewater treatment. *Desalination* 225, 235–248. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.05.032>
- Skocypec, R.D., Hogan, R.E., Muir, J.F., 1994. Solar reforming of methane in a direct absorption catalytic reactor on a parabolic dish: II—Modeling and analysis. *Solar Energy* 52, 479–490. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(94\)90655-6](https://doi.org/10.1016/0038-092X(94)90655-6)
- Sousa, M.A., Gonçalves, C., Pereira, J.H.O.S., Vilar, V.J.P., Boaventura, R.A.R., Alpendurada, M.F., 2013. Photolytic and TiO₂-assisted photocatalytic oxidation of the anxiolytic drug lorazepam (Lorenin® pills) under artificial UV light and natural sunlight: A comparative and comprehensive study. *Solar Energy* 87, 219–228. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.10.013>
- Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibañez, P., Di Somma, I., 2015. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental* 170–171, 90–123. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.050>
- Standard Tables for References Solar Spectral Irradiance at Air Mass 1.5: Direct Normal and Hemispherical for a 37° Tilted Surface (Withdrawn 2005) [WWW Document], n.d. URL <https://www.astm.org/Standards/G159.htm>
- Tan, J., Xie, Y., Wang, F., Jing, L., Ma, L., 2017. Investigation of optical properties and radiative transfer of TiO₂ nanofluids with the consideration of scattering effects. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 115, 1103–1112. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.07.127>
- Tanemura, S., Miao, L., Jin, P., Kaneko, K., Terai, A., Nabatova-Gabain, N., 2003. Optical properties of polycrystalline and epitaxial anatase and rutile TiO₂ thin films by rf magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 11th International Conference on Solid Films and Surfaces 212–213, 654–660. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00015-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00015-1)

- Telegang Chekem, C., 2017. Elaboration de matériaux composites bifonctionnels CA-TiO₂ à partir des ressources végétales tropicales pour des applications de traitement de l'eau par photocatalyse solaire.
- Telegang Chekem, C., Chiron, S., Mancaux, J.M., Plantard, G., Goetz, V., 2020. Thermal activation of persulfates for wastewater depollution on pilot scale solar equipment. *Solar Energy* 205, 372–379. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.04.075>
- Telegang Chekem, C., Goetz, V., Richardson, Y., Plantard, G., Blin, J., 2018. Modelling of adsorption/photodegradation phenomena on AC-TiO₂ composite catalysts for water treatment detoxification. *Catalysis Today*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.038>
- Toepfer, B., Gora, A., Li Puma, G., 2006. Photocatalytic oxidation of multicomponent solutions of herbicides: Reaction kinetics analysis with explicit photon absorption effects. *Applied Catalysis B: Environmental* 68, 171–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.020>
- Tolosana-Moranchel, A., Casas, J.A., Carbajo, J., Faraldos, M., Bahamonde, A., 2017. Influence of TiO₂ optical parameters in a slurry photocatalytic reactor: Kinetic modelling. *Applied Catalysis B: Environmental* 200, 164–173. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.063>
- Topin, 2006. Phénomènes de transport en milieux poreux : matériaux cellulaires à forte perméabilité - morphologie, ébullition et couplages (2006). (Habilitation à Diriger des recherches). université de Provence.
- Tran, D.T., 2019. Elaboration et mise en œuvre de membranes composites polymère-TiO₂ faiblement colmatantes (These de doctorat). Montpellier.
- Trovó, A.G., Silva, T.F.S., Gomes, O., Machado, A.E.H., Neto, W.B., Muller, P.S., Daniel, D., 2013. Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design. *Chemosphere* 90, 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.022>
- T-T Lim, A.G.Fane, M. Srinivasan, P-S Yap, 2011. TiO₂/AC Composites for Synergistic Adsorption-Photocatalysis Processes: Present Challenges and Further Developments for Water Treatment and Reclamation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 1173–1230. <https://doi.org/10.1080/10643380903488664>
- Van Gerven, T., Mul, G., Moulijn, J., Stankiewicz, A., 2007. A review of intensification of photocatalytic processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, Selected Papers from the European Process Intensification Conference (EPIC), Copenhagen, Denmark, September 19-20, 2007* 46, 781–789. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.05.012>
- Vasanth Kumar, K., Porkodi, K., Selvaganapathi, A., 2007. Constrain in solving Langmuir–Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst. *Dyes and Pigments* 75, 246–249. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.035>
- Veach, E., 1997. Robust Monte Carlo methods for light transport simulation.
- Villiermaux, J., 1994. Réacteurs chimiques - Principes. *Technique de l'ingénieur* 51.

- Wald, L., 2018. BASICS IN SOLAR RADIATION AT EARTH SURFACE.
- Wang, J., Chen, H., 2020. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. *Science of The Total Environment* 704, 135249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135249>
- 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, 1061–1067. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.058>
- Wang, Y., Du, G., Liu, H., Liu, D., Qin, S., Wang, N., Hu, C., Tao, X., Jiao, J., Wang, J., Wang, Z.L., 2008. Nanostructured Sheets of TiO₂ Nanobelts for Gas Sensing and Antibacterial Applications. *Advanced Functional Materials* 18, 1131–1137. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701120>
- Yang, 1987. Gas Separation by Adsorption Processes - 1st Edition. Butterworth-Heinemann.
- Yap, P.-S., Lim, T.-T., 2012. Solar regeneration of powdered activated carbon impregnated with visible-light responsive photocatalyst: Factors affecting performances and predictive model. *Water Research* 46, 3054–3064. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.008>
- Zayani, G., Bousselmi, L., Mhenni, F., Ghrabi, A., 2009. Solar photocatalytic degradation of commercial textile azo dyes: Performance of pilot plant scale thin film fixed-bed reactor. *Desalination* 246, 344–352. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.059>
- Zhang, F., Li, Y.-H., Li, J.-Y., Tang, Z.-R., Xu, Y.-J., 2019. 3D graphene-based gel photocatalysts for environmental pollutants degradation. *Environmental Pollution* 253, 365–376. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.089>
- Zhang, W., Ding, L., Luo, J., Jaffrin, M.Y., Tang, B., 2016. Membrane fouling in photocatalytic membrane reactors (PMRs) for water and wastewater treatment: A critical review. *Chemical Engineering Journal* 302, 446–458. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.071>
- Zhang, Y., Sivakumar, M., Yang, S., Enever, K., Ramezani-pour, M., 2018. Application of solar energy in water treatment processes: A review. *Desalination* 428, 116–145. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.020>
- Zhu, B., Zou, L., 2009. Trapping and decomposing of color compounds from recycled water by TiO₂ coated activated carbon. *Journal of Environmental Management* 90, 3217–3225. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.04.008>

Communications

Congrès nationaux et internationaux

- **WCCE-2017 Barcelone, Espagne : 10th World Congress of Chemical Engineering.**

Présentation de S.Rodriguez : *Innovative hybrid process coupling biodegradation and solar photo-oxidation for the removal of pharmaceutical residues from wastewater of retirement homes.* A.S. Rodriguez Castillo, C. Dezani, V. Goetz, C. Calas-Blanchard, S. Lacorte, C. Joannis-Cassan, G. Plantard.

- **JNES-2019 Annecy, France : Journées Nationales sur l'Énergie Solaire.**

Poster sur sujet de thèse : *Modélisation des transferts couplés en milieu hétérogène réactif : expérimentations sur des composites sorbant-photocatalyseur.*

- **EAAOP-2019 Portorose, Slovénie : Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes**

Présentation orale : *Modeling the capacity of a continuous flow photoreactor with dynamic solar irradiation conditions for the degradation of caffeine* C. Caliot, V. Goetz, G. Plantard.

- **SFGP-2019 Nantes : Société Française du Génie des Procédés**

Présentation orale : *Établissement d'un modèle représentatif de la dégradation de la caféine en réacteur ouvert sous conditions d'irradiations dynamiques.* C. Caliot, V. Goetz, G. Plantard.

Articles scientifiques

Modelling heterogeneous photocatalytic oxidation using suspended TiO₂ in a photo-reactor working in continuous mode: application to dynamic irradiation conditions simulating typical days of July and February. The Canadian Journal of chemical engineering, 2020. Gaël Plantard, Chloé Dezani, Enrique Ribeiro, Brice Reoyo-Prats, Vincent Goetz.

Towards an innovative combined process coupling biodegradation and photo-oxidation for the removal of pharmaceutical residues. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2020. Joanis-Cassan Claire, Alfredo Santiago Rodriguez Castillo, Chloé Dezani, Cristiano Gómez-Canela, Brice Reoyo Prats, Carole Calas-Blanchard, Carlos Barata, Sylvia Lacorte, Gaël Plantard.

Nomenclature

C	Concentration en polluant	kg.m^{-3}
c	Vitesse de la lumière dans le vide	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
C_{cat}	Concentration en photo-catalyseur	kg.m^{-3}
D	Coefficient hydrodynamique de dispersion	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
d_p	Diamètre d'une particule	m
dS	Élément de surface en coordonnées sphériques	m
$d\Sigma$	Surface élémentaire de la sphère en coordonnées sphériques	m^2
e	Profondeur	m
e^a	Vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante (VVLAER)	W.m^{-3}
e_m^a	Vitesse volumétrique moyenne d'absorption de l'énergie radiante (VVMAER)	W.m^{-3}
E	Fonction distribution des temps de séjour	-
E_a, E_d, E_e	Coefficients massiques d'absorption, de diffusion et d'extinction	$\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$
f_{val}	Critère de convergence	-
f_v	Fraction volumique des particules de photo-catalyseur	-
G	Irradiance incidente	W.m^{-2}
h	Constante de Planck	J.s
I	Luminance ou radiance	$\text{W.m}^{-2}.\text{sr}$ 1
k_a, k_s, k_e	Coefficients volumiques d'absorption, de diffusion et d'extinction	m^{-1}
$k_{H2O}, k_{PMMA}, k_{TiO2}$	Indices optiques (partie complexe) de l'eau pure, du PMMA et de l'aeroperl	-
k_B	Constante de Boltzmann	J.K^{-1}
N_A	Nombre d'Avogadro	mol^{-1}
$n_{H2O}, n_{PMMA}, n_{TiO2}$	Indices de réfraction de l'eau pure, du PMMA et de l'aeroperl	-
m_r	Indice optique relatif du milieu	-
p	Fonction de phase	-
q_v	Débit volumique	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
Q_a, Q_d, Q_e	Efficacités d'absorption, de diffusion et d'extinction	-
Q_t	Quantité d'énergie incidente sur une période donnée	J
q	Densité hémisphérique de flux de photons	W.m^{-2}
r	Vitesse locale de photo-dégradation	$\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
r_{caf}	Rayon moléculaire de la caféine	m
R_t, R_s	Diffusivités totale et diffuse de l'inox	-
S	Section droite du réacteur (en fût vide)	m^2
S_r	Surface incidente du photo-réacteur	m^2

S_1, S_2	Fonctions de Mie	-
t	Temps	s
T	Transmittance	-
T	Température	K
v	Vitesse locale du fluide	m.s ⁻¹
V_r	Volume réactionnel	m ³
V_{app}	Volume apparent de la moule	m ³
V_{sol}	Volume de solution	m ³
x	Variable en coordonnées cartésiennes de profondeur du milieu réactionnel	m
y	Variable en coordonnées cartésiennes de la largeur du photo-réacteur	m
z	Variable en coordonnées cartésiennes de la hauteur du photo-réacteur	m
α, β, γ	Constantes cinétiques (unités fonction de la loi cinétique)	S.I.
ε	Porosité	-
η	Capacité de traitement	kg
φ	Angle azimutal	rad
ϕ_e	Flux d'énergie radiante	W
λ	Longueur d'onde	m
μ_{eau}	Viscosité dynamique de l'eau	Pa.s
Ω	Angle solide	rad
Σ	Efficacité de traitement	kg.J ⁻¹
ρ	Masse volumique	kg.m ⁻³
Γ	Épaisseur optique	-
τ	Temps de passage	S
θ	Angle polaire	rad
\vec{n}	Normale à la surface	-
$\vec{\omega}$	Vecteur indiquant la direction de propagation du flux	-
\vec{q}	Densité de flux de photons	W.m ⁻²
\vec{x}	Vecteur position dans l'espace en coordonnées sphériques	-

Symboles

+	Positif	<i>s</i>	Sortie
-	Négatif	RF	Réacteur fermé
<>	Moyenne spatiale	RP	Régime permanent
0	Incident ou initial		
cal	Calculé		
e	Entrée		
exp	Expérimental		
<i>i</i>	Indice		

Annexes

Annexe A - Mise au point du système de maintien du TiO₂ en suspension dans le réacteur ouvert

Cette annexe résume brièvement les différents systèmes testés de maintien du TiO₂ en suspension dans le réacteur. Cette mise au point du réacteur a fait l'objet de nombreux essais révélant la difficulté technique à mettre au point un tel système.

Le but est de maintenir le photo-catalyseur dans le réacteur pour, d'une part qu'il ne se retrouve pas dans l'effluent de sortie du réacteur, et d'autre part qu'il soit réutilisé successivement.

Deux options ont été envisagées :

- Un système de filtration avec rétro-lavage d'air comprimé ;
- Un système de décantation avec recyclage du TiO₂.

A - Le système de filtration

À l'origine, le réacteur de la suspension est constitué du photo-réacteur ainsi que d'une boucle d'agitation sur laquelle sont placées l'entrée et la sortie du réacteur comme illustré en **Figure A-94**. Cette configuration n'ayant pas de système de séparation, le TiO₂ était introduit dans le réacteur par la solution d'entrée homogénéisée (coloration de l'erenmeyer en blanc) grâce à la pompe péristaltique, circule à l'intérieur du réacteur grâce à la pompe centrifuge et se retrouve en sortie dans l'effluent traité tout comme la solution de polluant.

À partir de cet état du réacteur, un système de microfiltration tangentielle avec rétro-lavage d'air comprimé, a été conçu sur mesure par l'atelier de PROMES pour être placé à la sortie du réacteur. Il est constitué d'une chambre dans laquelle se place le micro-filtre de type fritté en inox. Cette chambre est raccordée à la sortie du réacteur comme illustré en **Figure A-95**. Elle possède une entrée d'air comprimé et une sortie perpendiculaire au sens de l'écoulement qui est la sortie du réacteur. La chambre (**Figure A-95**) est ajustée à la taille

du filtre et l'étanchéité entre l'intérieur du filtre et l'extérieur est assurée au moyen de joints toriques. Le filtre peut être enlevé et nettoyé ou changé.

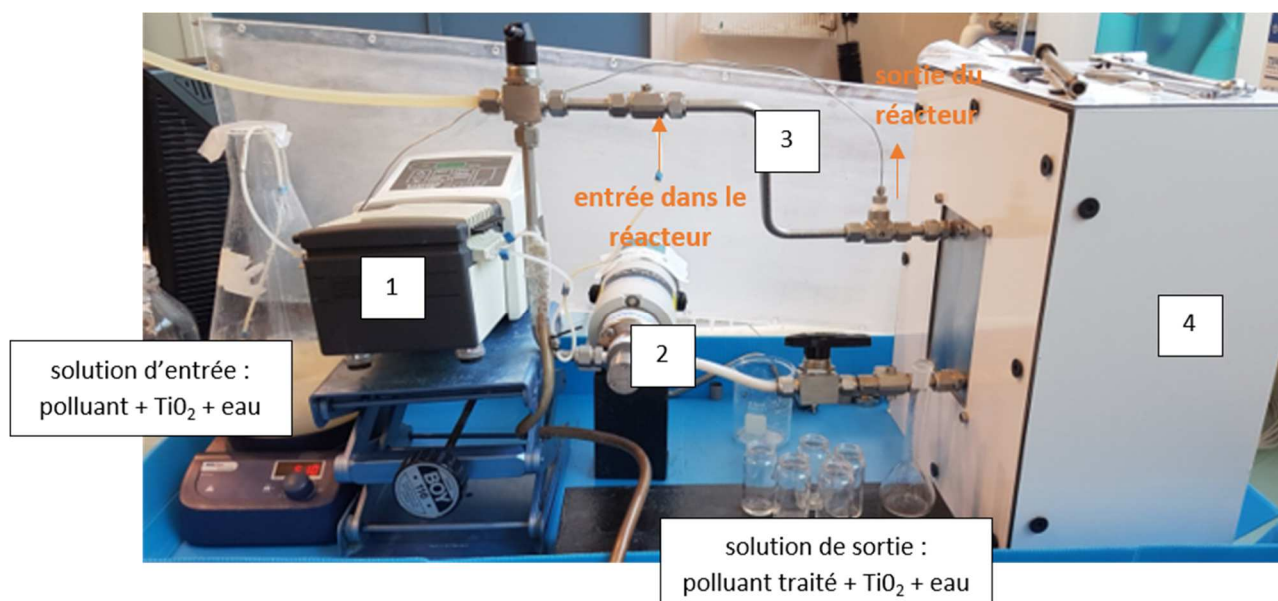


Figure A-93 Photographie du réacteur parfaitement agité à l'origine. 1 : Pompe péristaltique d'alimentation et de sortie du de l'effluent ; 2 : Pompe centrifuge de recirculation dans la boucle d'agitation ; 3 : boucle d'agitation ; 4 : enceinte contenant le photo-réacteur et le panneau de DEL.

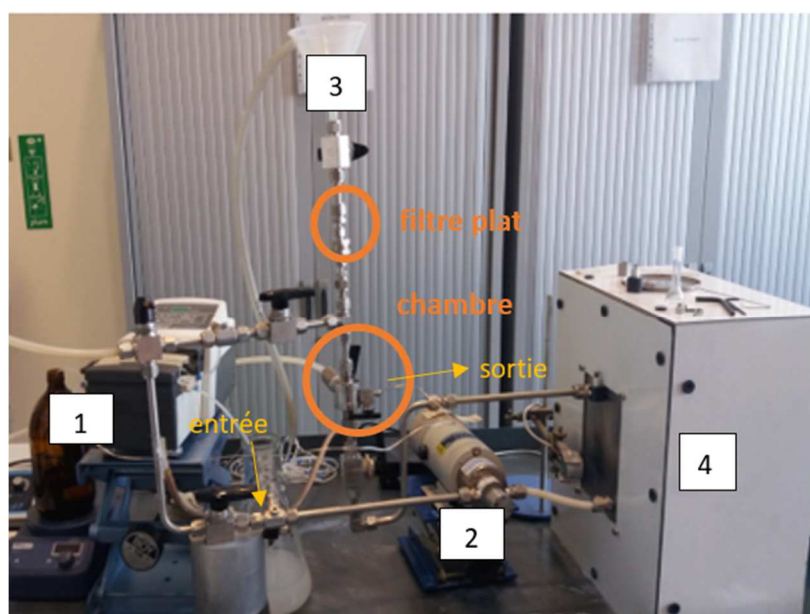


Figure A-94 Photographie du réacteur avec ajout du système de séparation. 1 : Pompe péristaltique d'alimentation et de sortie du de l'effluent ; 2 : Pompe centrifuge de recirculation dans la boucle d'agitation ; 3 : entonnoir d'évacuation de l'air comprimé ; 4 : enceinte contenant le photo-réacteur et le panneau de DEL.

Les filtres utilisés proviennent de chez Swagelock et deux diamètres de pores ont été testés, de 7 et 15 μm . En général, le diamètre de pores est choisi plus petit que la taille des

particules mais pas trop selon la différence de pression à appliquer pour que la solution de sortie traverse la paroi du filtre.

Le TiO_2 est introduit dans le réacteur a une concentration de 2 g.L^{-1} et, grâce à la présence du filtre en sortie, circule en boucle dans le réacteur sans le quitter. Il finit néanmoins par former assez rapidement une couche sur l'intérieur du filtre conduisant à le colmater (*Figure A-95*) d'où la mise au point du système de rétro-lavage.

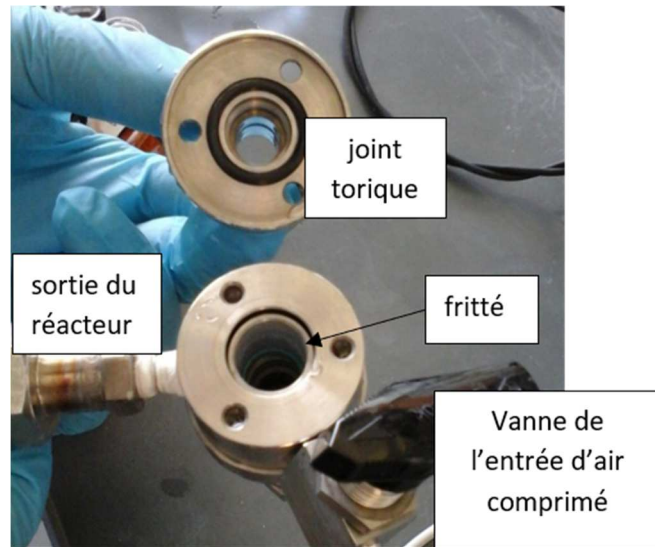
L'air comprimé est envoyé dans la chambre afin de décoller le dépôt de TiO_2 qui se forme systématiquement sur les parois internes du filtre et ainsi permettre de retarder le colmatage. Les pompes du réacteur sont à l'arrêt lors de cette étape de décolmatage. Des vannes permettent d'isoler la chambre du reste du circuit et d'évacuer l'air comprimé vers un réservoir vertical. Une vanne se trouve en entrée du réservoir vertical et reste fermée lors du fonctionnement du réacteur. Sans cette vanne le réservoir devient une sortie pour le réacteur car c'est un endroit sans résistance par rapport à la sortie qui contient le filtre.

En revanche lors de l'évacuation de l'air comprimé, il a été constaté que de la solution était entraînée et sortait en même temps que l'air par le réservoir d'évacuation. C'est pourquoi un autre filtre, de forme plate de $15 \mu\text{m}$ a été placé perpendiculaire à l'écoulement pour bloquer le passage du TiO_2 lors de l'évacuation de l'air comprimé. Ce filtre a par la suite entraîné des problèmes de surpression car l'air n'en sortait pas bien. Il finit également par se colmater.

En plus des problèmes de colmatage et de difficulté à évacuer l'air, nous avons constaté que le TiO_2 décantait dans le photo-réacteur, ce en moins de 30 min de fonctionnement. La zone réactionnelle se retrouve alors en sous-concentration et en concentration inhomogène comme illustré en *Figure A-96*.

Le système de filtration a donc perturbé l'agitation dans le réacteur. Après divers essais, un baron aimanté a été placé dans le photo-réacteur pour homogénéiser le TiO_2 dans la cellule. Il s'agit du système d'agitation présenté dans le **chapitre 3** et utilisé actuellement. Sur le long terme, le baron polit la face arrière du photo-réacteur créant une tâche noire.

Chambre ouverte en deux :



Fritté colmaté placé dans la chambre : Fritté recouvert d'un « cake » de TiO_2 :

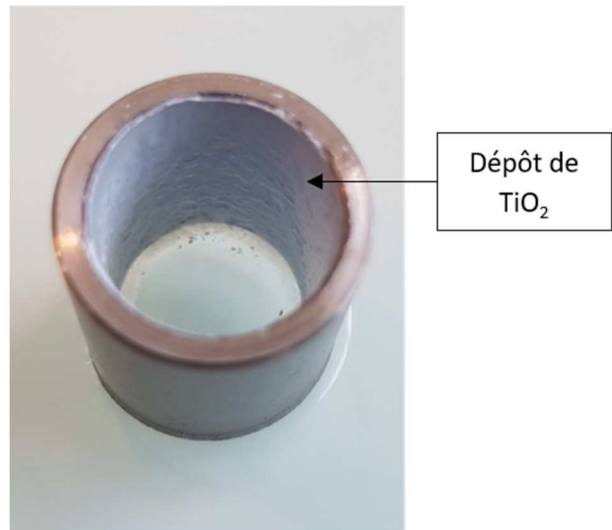


Figure A-95 Photographies de la chambre contenant le fritté en inox.



Figure A-96 Photographie du photo-réacteur vue de face et du TiO₂ qui décante.

D'autres problématiques n'ont pas réussi à être résolues :

- Celle de la diminution rapide et importante du débit en sortie du réacteur lié au colmatage de TiO₂ puis de l'instabilité de ce dernier au cours du temps.
- Le TiO₂ se déposant à la fois sur le fritté et le filtre horizontal et étant difficilement décollé malgré le système de rétro-lavage, ceci entraînait une chute de la quantité en TiO₂ dans le réacteur au cours du temps. Tout le TiO₂ finissait par se retrouver déposé sur le filtre.

Pour résumé, la mise d'un système de filtration en sortie du réacteur s'est avérée complexe à gérer dans la pratique. Le TiO₂ colmate le filtre bien qu'il soit tangentiel à l'écoulement. La mise au point d'un système de rétro-lavage visant à retirer ce dépôt s'est avéré difficile à mettre en œuvre : il requiert d'évacuer l'air entrant sans faire sortir la solution du réacteur ce qui a nécessité l'ajout d'un 2^{ième} filtre se révélant inefficace pour chasser l'air et conduisant à faire monter la pression dans le système. De plus, la concentration dans le réacteur en TiO₂ et le débit de sortie se sont avérés être incontrôlables rendant inexploitable de quelconques expérimentations.

B - Décanteur

L'objectif est le même que précédemment : avoir une sortie du réacteur sans présence de TiO₂ lors d'un fonctionnement en continu. Différentes configurations de décanteur ont été

testées, elles sont résumées très brièvement ci-dessous avec les difficultés techniques rencontrées :

- Un décanteur a été placé en sortie de la boucle d'agitation illustrée précédemment. Le but est que le TiO_2 qui sort du réacteur décante et reste au pied du décanteur tandis que l'effluent traité s'évacue en tête du décanteur. Un recyclage a été ajouté pour renvoyer le TiO_2 stagnant au pied du décanteur vers l'intérieur du réacteur. En pratique, tout le TiO_2 présent dans le réacteur finissait au pied du décanteur sans être renvoyé vers le réacteur. Des problèmes d'ajustement du niveau du décanteur ainsi que des débits ont également été rencontrés. Il s'est avéré que la boucle d'agitation où le débit est élevé, empêchait le retour du TiO_2 vers le réacteur.
- Une configuration sans la boucle d'agitation a donc été testée également. Le réacteur s'est trouvé simplifié : il était constitué du photo-réacteur avec son système d'agitation magnétique et du le décanteur placé en série comme illustré en **Figure A-97**. Les jonctions étaient en tuyau tygon et c'est la pompe péristaltique multicanaux qui assurait le transport du fluide entre les différents composants.

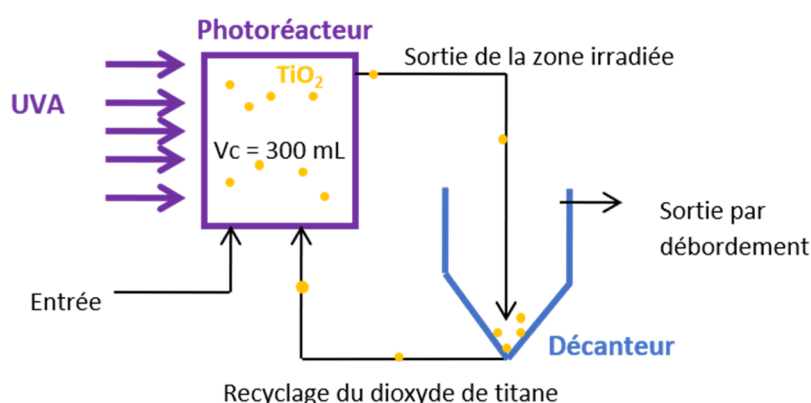


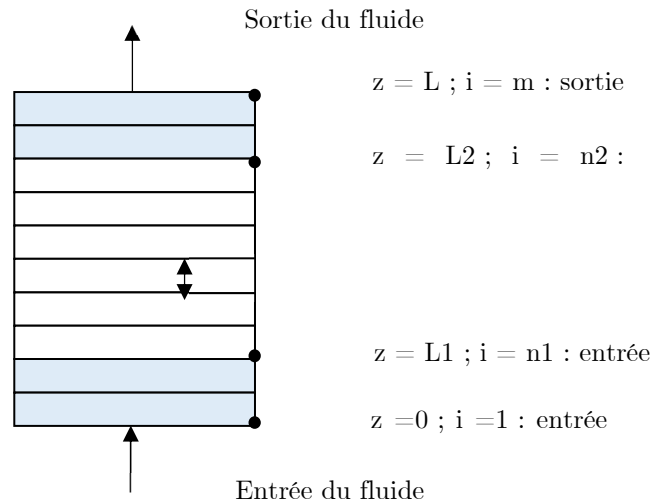
Figure A-97 Schéma de la configuration sans boucle d'agitation. Photo-réacteur et décanteur en série avec recyclage.

En pratique, cette solution n'a pas été retenue en raison de difficultés à maintenir le niveau d'eau du décanteur constant. De plus, la représentation de l'écoulement s'avère plus difficile à établir.

La dernière solution a été de connecter le décanteur directement en sortie du photo-réacteur en le plaçant au-dessus de ce dernier comme décrit dans le **chapitre 3**.

Annexe B - Résolution du modèle 1D de la convection-dispersion avec un terme source non linéaire.

A-Schéma et discrétisation du photo-réacteur



B-Résolution sans réaction

Sans le terme source, l'équation devient :

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2} - \frac{v_z}{\varepsilon_z} \frac{\partial C(z, t)}{\partial z}$$

Elle se résout par la *méthode des différences finies* en utilisant un *schéma implicite* 1D (qui est inconditionnellement stable).

Posons k le nombre de pas d'espace avec $k \in [1, m]$. L'indice 1 correspond à $t = 0$ s. Posons i le nombre de pas de temps avec $i \in [1, n]$. 1 correspond à l'entrée dans le réacteur $z = 0$ et n à la sortie du réacteur en $z = L$.

Rajoutons des indices $n1$ et $n2$ pour l'espace qui correspondent au changement de zones. $n1$ correspond à l'entrée dans la zone 2 (*ie* le media) et $n2$ à l'entrée en zone 3 (*ie* la sortie du media et le passage à une zone liquide uniquement).

Le terme temporel discrétisé selon un schéma « upforward » s'écrit :

Pour B_i :

Pour $i \in [2, n1 - 1]$ et $i \in [n2, n - 1]$: $D_i = D_{caf-eau}$ et $v_i = v$.

Pour $i \in [n1, n2 - 1]$: $D_i = D_{disp}$ et $v_i = \frac{v}{\varepsilon}$.

$B_1 = 1 = B_n$.

Pour C_i :

Pour $i \in [2, n1 - 1]$ et $i \in [n2, n - 1]$: $D_i = D_{caf-eau}$ et $v_i = v$.

Pour $i \in [n1, n2 - 1]$: $D_i = D_{disp}$ et $v_i = \frac{v}{\varepsilon}$.

$C_1 = 0$.

L'ajout de la dernière matrice et la modification des coefficients A_i, B_i et C_i (mis en évidence par du violet) dans le système permet le respect de la condition initiale et des conditions aux limites qui sont :

- Conditions aux limites en entrée (le réacteur est un système ouvert avec une concentration d'alimentation) : $C_1^k = C_1^{k+1} = C_e$
- Condition aux limites en sortie du réacteur (Le réacteur est ouvert avec la continuité du flux en sortie) : $C_{n-1}^k = C_n^k$

La condition initiale (la concentration est nulle dans le réacteur à $t = 0$ s sauf à l'entrée d'après la condition de bord) : $C_{i>1}^1 = 0$.

C – Résolution avec réaction : utilisation d'une méthode itérative

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2} - \frac{v_z}{\varepsilon_z} \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} + \langle r(z, t) \rangle_x$$

Dans le cas où le **terme source** est ajouté, une matrice (en bleu) est ajoutée au système précédent.

Pour $i \notin [n1, n2 - 1]$, les coefficients de cette matrice sont nuls car ils correspondent aux zones 1 et 3 dans lesquelles il n'y a pas de réaction. Autrement ils sont égaux au terme réactionnel et au temps $k+1$.

Pour $k \in [1, m - 1]$ et pour $i \in [1, n]$ le système s'écrit :

$$\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & & \dots & & 0 \\ A_1 & B_2 & C_2 & \ddots & & & \\ 0 & A_2 & B_3 & C_3 & & & \\ & \ddots & & & \ddots & & \\ \vdots & & & \ddots & \ddots & \ddots & \\ 0 & & \dots & & 0 & B_{n-1} & C_{n-1} \\ & & & & A_{n-1} & B_n & C_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^{k+1} \\ C_2^{k+1} \\ \vdots \\ C_n^{k+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_1^k \\ C_2^k \\ \vdots \\ C_n^k \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -C_n^k \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -K(C_{n1}^{k+1})^\gamma \\ \vdots \\ -K(C_{n2-1}^{k+1})^\gamma \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (1)$$

Dans ce système l'on voit que la matrice **bleue** n'est pas linéaire et écrite au temps $k+1$. Contrairement au cas précédent la matrice tri-diagonale ne peut être inversée directement pour calculer les C_i^{k+1} en fonction des C_i^k .

Une méthode de résolution itérative de ce système a donc été employée. Le pas d'itération est noté p . À chaque pas de temps k , la méthode itérative se produit afin de trouver C_i^{k+1} en fonction de C_i^k .

A chaque itération, la matrice **bleue** est écrite au temps précédent car il est connu et ce jusqu'à que le système (1) soit vérifié. Lors de la première itération on écrit :

$$\begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -K(C_{n1}^{k+1})^\gamma \\ \vdots \\ -K(C_{n2-1}^{k+1})^\gamma \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}_p = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -K(C_{n1}^k)^\gamma \\ \vdots \\ -K(C_{n2-1}^k)^\gamma \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}_p$$

Et alors les $(C_i^{k+1})_p$ en fonction des C_i^k peuvent être calculés. Il faut ensuite vérifier si les $(C_i^{k+1})_p$ calculés satisfont le système (1). Si c'est le cas, l'itération au pas $p+1$ n'a pas lieu et le système est résolu. Sinon l'itération au pas $p+1$ se produit ie la matrice bleue est remplacée par celle qui vient d'être calculée pour $i \in [n1, n2 - 1]$ uniquement, les autres coefficients devant rester nuls :

$$\begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -K(C_{n1}^{k+1})^\gamma \\ \vdots \\ -K(C_{n2-1}^{k+1})^\gamma \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}_{p+1} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -K(C_{n1}^{k+1})^\gamma \\ \vdots \\ -K(C_{n2-1}^{k+1})^\gamma \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}_p$$

Les $(C_i^{k+1})_{p+1}$ peuvent alors de nouveau être calculés.

1. Radiation transmission through a slab of semi-transparent media

The one-dimensional geometry of the radiation problem is depicted in Fig. 1 which is constituted of:

- a directional collimated source uniformly irradiating the slab,
- two plates of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) enclosing a liquid-solid suspension,
- a homogeneous suspension of TiO_2 micron sized particles in water.

The PMMA plates are interfaces between water and air where reflection and refraction occur. Those phenomena are taken into account with the Fresnel's law of (specular) reflection and refraction assuming the interface are smooth. The particle suspension is assumed a non-emitting semi-transparent media scattering and absorbing the radiation coming from the source. The Radiative Transfer Equation (RTE), Eq. 1, is used to model the transport of radiation in this media and the effective radiative properties (phase function, absorption and scattering coefficients) are assumed known and representative of the particle polydispersion of TiO_2 in water.

$$\vec{\omega} \cdot \nabla I(\vec{x}, \vec{\omega}, \nu) = -\beta(\vec{x}, \nu) I(\vec{x}, \vec{\omega}, \nu) + \kappa_s(\vec{x}, \nu) \int_{4\pi} d\Omega(\vec{\omega}') p_{\Omega'}(\vec{x}, \vec{\omega}|\vec{\omega}', \nu) I(\vec{x}, \vec{\omega}', \nu) \quad (1)$$

The radiative properties of the liquid-solid suspension are the scattering coefficient, κ_s , the absorption coefficient, κ , the extinction coefficient, $\beta = \kappa + \kappa_s$ and the phase function $p_{\Omega'}$. In addition, conditions at interfaces are needed to separate the medium i where the ray is incident from the medium t where the ray is transmitted by refraction:

$$n_t^2(\nu) I_i(\vec{x}, \vec{\omega}_i, \nu) (1 - \rho_{i \rightarrow t}(\vec{x}, \vec{\omega}_i, \nu)) = n_i^2(\nu) I_t(\vec{x}, \vec{\omega}_t, \nu) \quad (2)$$

with I_i and I_t the incident and transmitted intensities at the interface, $\rho_{i \rightarrow t}$ is the Fresnel's reflectivity, n_i^2 and n_t^2 are the refractive indexes of two adjacent media.

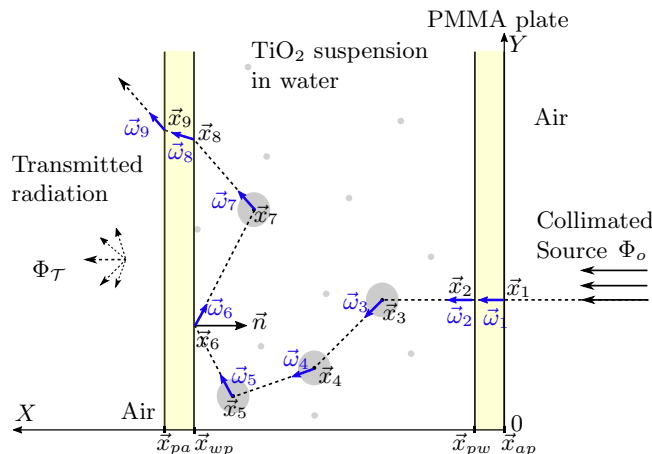


Figure 1: Schematic of the transmitted radiation through a TiO_2 suspension in water enclosed between PMMA plates. The forward algorithm is used to compute $\Phi_{\mathcal{T}}$ (Eq.8). One possible path is drawn: The bundle of rays is displayed from the collimated source direction, it crosses the two PMMA interfaces (with air, \vec{x}_1 , and water \vec{x}_2) and experience scattering events ($\vec{x}_3 \rightarrow \vec{x}_5$) until reaching a PMMA interface where reflection can occur (such as at \vec{x}_6 , with local normal \vec{n}), or refraction (such as at \vec{x}_8) which can lead to transmission in air or TIR inside the PMMA plate (at \vec{x}_9).

The objective is to compute the transmittivity (\mathcal{T}) of the source radiation at one wavelength to identify and validate the effective radiative properties of the particles suspension. Then, these radiative properties will be used to compute local solar irradiances inside the TiO_2 dispersion to study photo-processes reaction rates

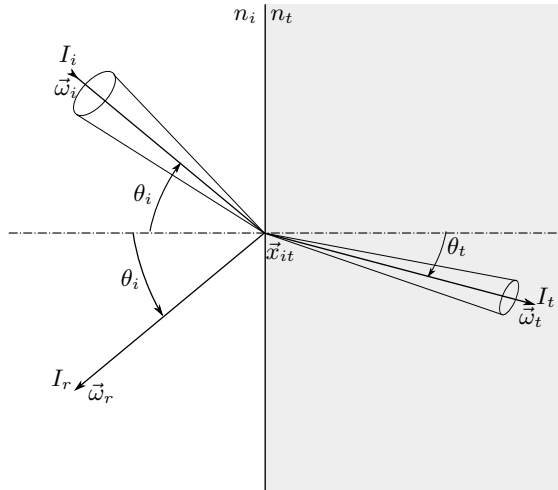


Figure 2: Schematic of the radiative transfer at a smooth interface between two media with different refractive index. The incident, reflected and transmitted (by refraction) radiative intensity are depicted with their corresponding directions and angles from the interface normal.

and experiments. The transmittivity of the source radiation is simply the ratio between the flux transmitted ($\Phi_{\mathcal{T}}$) at the opposite side of the slab to the incident radiative flux (Φ_o) on the first side (see Fig.1):

$$\mathcal{T} = \frac{\Phi_{\mathcal{T}}}{\Phi_o} \quad (3)$$

The transmitted flux can be measured with a set-up (integrating sphere, photo-detector, etc.). The radiative flux from the collimated source is:

$$\Phi_o(\vec{x}_0) = \int_{2\pi} I(\vec{x}_0, \vec{\omega}, \nu) |\vec{n}(\vec{x}_0) \cdot \vec{\omega}| d\Omega(\vec{\omega}) = I_o \cos(\theta_o) \quad (4)$$

because the source intensity is collimated ($I(\vec{x}_0, \vec{\omega}, \nu) = \delta(\vec{\omega} - \vec{\omega}_o)I_o$). Moreover, since the incident direction ($\vec{\omega}_o$) is normal to the slab, we assume I_o is unity leading to $\Phi_o = 1W/m^2$. Thus, to compute the transmittivity, the bundle of rays representing the radiative flux of the source will be followed until they are transmitted or lost by reflection (back on the source side or by Total Internal Reflection, TIR, in the PMMA). The transmitted flux will be computed giving the transmittivity: $\Phi_{\mathcal{T}} = \mathcal{T}\Phi_o$.

With radiative intensity continuity at interfaces (Air-PMMA and water-PMMA interfaces) and boundary conditions of Eq. 4, the monochromatic radiative intensity $I(\vec{x}, \vec{\omega}, \nu)$ incident at the detector is solution of the RTE 1 in the semi-transparent media (spectral dependency is dropped):

$$I(\vec{x}, \vec{\omega}) = I(\vec{x}_{it}, \vec{\omega}) \exp \left[- \int_0^\ell \beta(\vec{x} - \tau\vec{\omega}) d\tau \right] + \int_0^\ell d\tau \exp \left[- \int_0^\tau \beta(\vec{x} - \tau'\vec{\omega}) d\tau' \right] \kappa_s(\vec{x}') \int_{4\pi} d\Omega(\vec{\omega}') p_{\Omega'}(\vec{x}', \vec{\omega}|\vec{\omega}') I(\vec{x}', \vec{\omega}') \quad (5)$$

$$I(\vec{x}_{it}, \vec{\omega}_r) = I(\vec{x}_{it}, \vec{\omega}_i) \rho_{i \rightarrow t}(\vec{x}_{it}, \vec{\omega}_i) \quad (6)$$

$$I(\vec{x}_{it}, \vec{\omega}_t) = I(\vec{x}_{it}, \vec{\omega}_i) (1 - \rho_{i \rightarrow t}(\vec{x}_{it}, \vec{\omega}_i)) \frac{n_t^2}{n_i^2} \quad (7)$$

with $\vec{x}' := \vec{x} - \tau\vec{\omega}$, ℓ is the distance from \vec{x} to the semi-transparent medium boundary (water-PMMA interface) in the direction $-\vec{\omega}$ and $\vec{x}_{it} := \vec{x} - \ell\vec{\omega}$ is the source location (reflected and refracted radiation) at the interface. The first term in the right hand side (RHS) of Eq. 5 is the directly transmitted contribution of a radiation source

at the interface due to reflection and refraction. The second term is the contribution corresponding to multiply scattered radiative intensity coming from a source at the interface (reflected and refracted radiation). Eq. 6 and Eq. 7 give the radiation sources at the interface due to reflection or refraction. The reflectivity are computed with Fresnel's laws and the ray directions follow the Snell's law. Figure 2 depicts the interface between two media with different refractive index and the notation for incident radiation, reflection and transmission by refraction.

Following the generalized path integral formulation introduced in the Veach's thesis [1] and using the application to participating media by Pauly et al. [2], a forward Monte-Carlo (MC) algorithm was developed (as in [3]) to compute the transmitted flux with the relations:

$$\Phi_{\mathcal{T}}(\vec{x}) = \int_{2\pi} I(\vec{x}, \vec{\omega}) |\vec{n} \cdot \vec{\omega}| d\Omega(\vec{\omega}) \approx \tilde{\Phi}_{\mathcal{T}} \quad (8)$$

$$\tilde{\Phi}_{\mathcal{T}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N W_i \quad (9)$$

$$I(\vec{x}, \vec{\omega}) = \int_0^{\infty} d\vec{x}' p_{L_s} \exp[-\kappa \ell_s(\vec{x}')] \int_{4\pi} d\Omega'(\vec{\omega}') p_{\Omega'}(\vec{x}', \vec{\omega}|\vec{\omega}') I(\vec{x}', \vec{\omega}') \quad (10)$$

$$p_{L_s} = \kappa_s \exp[-\kappa_s \ell_s(\vec{x}')] \quad (11)$$

$$W_i = \Phi_o \prod_{k=0}^{n_i} q_{k+1} \exp[-\kappa \ell_{k+1}] \quad (12)$$

Eq. 9 gives the expression of the MC estimate $\tilde{\Phi}_{\mathcal{T}}$ of $\Phi_{\mathcal{T}}$ (Eq. 8). It includes the number of realizations N and the MC weight W_i which is computed by following the ray from the source until it reaches the other side of the medium. The first direction of the ray $\vec{\omega}_0$ is normal and incident to the slab (recall Fig.1). Then, the ray is refracted (or reflected, see Fig. 2) towards the semi-transparent medium which has uniform radiative properties. At each interface intersection, a Bernoulli trial is drawn to define whether the ray is reflected or refracted, with the reflection probability $p_r(\vec{\omega}_{k+1}|\vec{\omega}_k) = \rho_{i \rightarrow t}$ (refraction probability is $1 - \rho_{i \rightarrow t}$). Scattering and absorption occur in the TiO₂ particles suspension in water. The radiative intensity in the semi-transparent medium is given by a recursive integral Eq. 10 which includes two samplings. The first one is the scattering length ℓ_s with probability density function p_{L_s} (Eq. 11). The second one is the scattering direction $\vec{\omega}_{k+1}$ with the probability density function $p_{\Omega'}$ calculated from the Mie's theory resolution of Maxwell's equations for a polydispersion of spherical particles embedded in water (independent scattering is assumed). Thus, the MC weight has the expression given by Eq. 12 that includes the source directional flux and the product of the transmission by absorption along the scattered, refracted and reflected ray path. n_i is the number of direction changes by scattering, refraction and reflection. The absorption coefficient is non-zero inside the TiO₂ suspension with value $\kappa = \kappa_p + \kappa_w$. κ_p is the absorption coefficient of the particle suspension, and κ_w the absorption coefficient of water. Monte-Carlo weight includes also q_{k+1} that denotes the probability with which the random walk is continued. This probability is unity except when the ray is leaving the scene on the source side or when TIR occurs in PMMA. In these cases its value is zero and the random walk is stopped. Thus, W_i takes a zero value. After N realizations of random walks, their mean gives an estimation of the transmitted flux (equal to the transmittivity since Φ_o is unity). From these realizations an empirical standard deviation may be computed

Eq. 13. It is used to define a confidence interval around the Monte-Carlo estimation.

$$\tilde{\sigma}_{\tilde{\Phi}_{\mathcal{T}}} = \frac{1}{\sqrt{N-1}} \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N W_i^2 - \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N W_i \right)^2} \quad (13)$$

The pseudo-code of the algorithm is given in Algorithm 1.

Algorithm 1: Algorithm to compute MC estimate $\tilde{\Phi}_{\mathcal{T}}$

Data: Geometry $\vec{x}_{pa}, \vec{x}_{wp}, \vec{x}_{pw}, \vec{x}_{ap}$; radiative properties $\kappa, \kappa_s, p_{\Omega}$; Source Φ_o

Result: $\tilde{\Phi}_{\mathcal{T}}$ and $\tilde{\sigma}_{\tilde{\Phi}_{\mathcal{T}}}$

```

/* Loop on the number of Monte-Carlo realizations */
1 for  $i = 1$  to  $N$  do
2   Initialization:  $k = 0$ ;  $W_i = \Phi_o$ ;  $Stop = False$ ;  $scattering = 0$ 
3   Initialize ray data with starting point  $\vec{x}_0$ , direction  $\vec{\omega}_o$  and local refractive index
   /* Loop until end of ray path */
4   while  $Stop = False$  do
5      $k = k + 1$ 
6     From  $\vec{\omega}_{k-1}$  compute next intersection  $\vec{x}_k$  and the intersection length  $\ell_{it}$ 
7     if Ray is inside the  $TiO_2$  suspension in water then
8        $scattering = 1$ 
9     end
10    if  $scattering = 1$  then
11       $hit = 0$ 
   /* Loop until the ray reaches a water-PMMA interface */
12      while  $hit = 0$  do
13        Sample a scattering length  $\ell_s$  with  $p_{L_s}$ 
14        if  $\ell_s < \ell_{it}$  then
15           $\vec{x}_k = \vec{x}_{k-1} + \ell_s \vec{\omega}_{k-1}$ 
16          Sample a scattering direction  $\vec{\omega}_k$  with  $p_{\Omega}$ 
17          Update the MC weight:  $W_i = W_i \exp[-\kappa \ell_s]$ 
18           $k = k + 1$ 
19          From  $\vec{\omega}_{k-1}$  compute next intersection  $\vec{x}_k$  and the intersection length  $\ell_{it}$ 
20        else
21           $hit = 1$ ;  $scattering = 0$ 
22          Update the MC weight:  $W_i = W_i \exp[-\kappa \ell_{it}]$ 
23        end
24      end
25    end
26    Identify the refractive indexes of both sides of the interface
27    Compute the interface reflectivity  $\rho_{i \rightarrow t}$ 
28    Sample between refraction and reflection and compute  $\vec{\omega}_k$ 
29    if TIR .or. Ray leaves at the source side then
30       $W_i = 0$ 
31       $Stop = True$ 
32    end
33  end
34   $V_i = W_i^2$ 
35 end
36  $\tilde{\Phi}_{\mathcal{T}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N W_i$ 
37  $\tilde{\sigma}_{\tilde{\Phi}_{\mathcal{T}}} = \frac{1}{\sqrt{N-1}} \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_i - \tilde{\Phi}_{\mathcal{T}}^2}$ 

```

2. Irradiation inside a slab of semi-transparent media

The local monochromatic irradiation G (incident radiation) is given by Eq. 14:

$$G(\vec{x}, \nu) = \int_{4\pi} I(\vec{x}, \vec{\omega}, \nu) d\Omega(\vec{\omega}) \quad (14)$$

The radiative transfer is described by the RTE equation Eq. 1 and the solution of radiative intensity is obtained by Eqs. 5-7. The MC algorithm used previously followed forwardly the rays from the source to the detector. Here, to obtain a better convergence of the MC, we are going to build an algorithm that follows reversely the bundles of rays from the estimation location to the source. The computational domain considered is the slab of TiO₂ suspension in water enclosed between PMMA walls. Time reversal of the scattering, reflection and refraction events are assumed fulfilled for interfaces at local thermodynamic equilibrium. In addition, because the source is collimated we use the radiative intensity splitting technique otherwise there would be a null probability to go back to the source direction. This technique considers two contributions: 1) the radiative contribution coming from the source directly, I_d , without being previously scattered or reflected; 2) the diffuse contribution of incident radiation being scattered or reflected at least once, I_s .

$$I(\vec{x}, \vec{\omega}, \nu) = I_d(\vec{x}, \vec{\omega}, \nu) + I_s(\vec{x}, \vec{\omega}, \nu) \quad (15)$$

Replacing the expression of I given by Eq. 15 in Eq.14, and using Eq. 5 and Eq. 7, one obtains:

$$G(\vec{x}, \nu) = G_o(\vec{x}, \nu) + G_s(\vec{x}, \nu) \quad (16)$$

$$G_s(\vec{x}, \nu) = \int_{4\pi} I_s(\vec{x}, -\vec{\omega}, \nu) d\Omega(\vec{\omega}) \quad (17)$$

$$G_o(\vec{x}, \nu) = I_{\nu,o} \mathcal{T}_{\nu,it} \left(\frac{n_{\nu,w}}{n_{\nu,air}} \right)^2 \exp \left[- \int_0^{\ell_o} \beta(\vec{x}_o, \nu) d\tau_o \right] \quad (18)$$

with $I_{\nu,o}$ the monochromatic directional and collimated radiation source, $\vec{x}_o := \vec{x} - \tau_o \vec{\omega}_o$, and \mathcal{T}_{it} the transmittivity of the PMMA interfaces with air and water (see Eq. 7). In the following we drop the spectral dependency assuming all quantities are monochromatic. Inside the slab the scattered intensity may have contributions from volumetric scattering and interface reflection:

$$\begin{aligned} I_s(\vec{x}, -\vec{\omega}) = & \int_0^\infty d\tau \exp \left[- \int_0^\tau \beta(\vec{x} + \tau' \vec{\omega}) d\tau' \right] \kappa_s(\vec{x}') \left\{ \right. \\ & H(\vec{x}' \in \partial\mathcal{L}_{it}) \int_{4\pi} d\Omega(\vec{\omega}') f_{it}(\vec{x}', -\vec{\omega}|\vec{\omega}') |\vec{n}(\vec{x}') \cdot \vec{\omega}'| I(\vec{x}', \vec{\omega}') \\ & \left. + H(\vec{x}' \in V) \int_{4\pi} d\Omega(\vec{\omega}') p_{\Omega'}(\vec{x}', -\vec{\omega}|\vec{\omega}') I(\vec{x}', \vec{\omega}') \right\} \end{aligned} \quad (19)$$

with $\vec{x}' := \vec{x} + \tau \vec{\omega}$, and $H(\vec{x}' \in \partial\mathcal{L}_{it})$ means the bundle of rays intersects an interface (reflection or refraction can occur), and $H(\vec{x}' \in V)$ means a scattering event occurs inside the semi-transparent media V . The function $H(\cdot)$ is equal to one if the condition inside is true and zero otherwise. The Bidirectional Scattering Distribution Function (BSDF) f_{it} is the sum of the Bidirectional Reflection Distribution Function (BRDF) and the Bidirectional Transmission Distribution Function (BTDF). The expression of diffuse intensity includes the total

radiative intensity (Eq. 15) which leads to:

$$\begin{aligned}
G_s(\vec{x}) = & \int_{4\pi} d\Omega(\vec{\omega}) \int_0^\infty d\tau \exp \left[- \int_0^\tau \beta(\vec{x} + \tau' \vec{\omega}) d\tau' \right] \kappa_s(\vec{x}') \left\{ \right. \\
& H(\vec{x}' \in \partial\mathcal{I}_{it}) \int_{4\pi} d\Omega(\vec{\omega}') f_{it}(\vec{x}', -\vec{\omega}|\vec{\omega}') |\vec{n}(\vec{x}') \cdot \vec{\omega}'| \\
& \left. + H(\vec{x}' \in V) \int_{4\pi} d\Omega(\vec{\omega}') p_{\Omega'}(\vec{x}', -\vec{\omega}|\vec{\omega}') \left(G_o(\vec{x}') \delta(\vec{\omega}' - \vec{\omega}_o) + I_s(\vec{x}', \vec{\omega}') \right) \right\}
\end{aligned} \tag{20}$$

Figure 3 gives a schematic representation of the reverse MC algorithm where the direct and scattered contributions are highlighted. The ray bundles are followed in backward direction from the endpoint \vec{x}_i (with i the number of direction changes) to the source $(\vec{x}_o, \vec{\omega}_o)$. Numbering of the reflected points and directions is increasing from the endpoint to origin. Assuming a collimated source normal to the slab (and $-\vec{\omega} = \vec{\omega}_1$) the

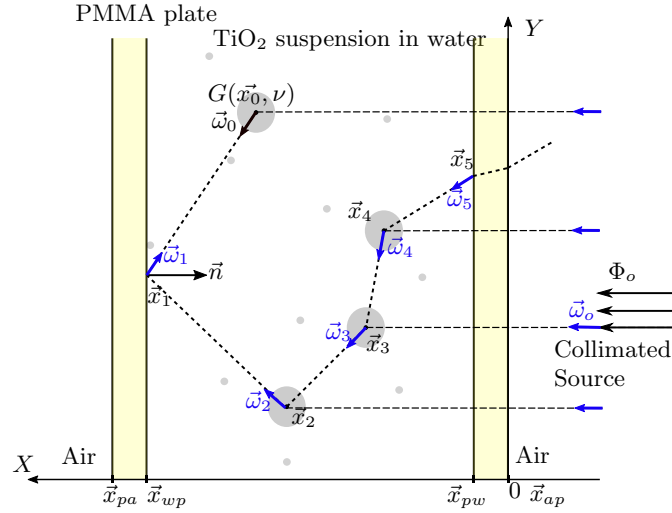


Figure 3: Schematic of one possible MC realization of a bundle of rays path incident at location \vec{x}_0 inside the TiO_2 suspension in water enclosed between PMMA plates. The reverse algorithm is used to compute the incident radiation G (Eq.14). One possible path is drawn: The bundle of rays travels backward from \vec{x}_0 to the source and it is scattered, reflected and refracted. In addition to the starting location, at each scattering events a direct contribution is added (\vec{x}_2 , \vec{x}_3 and \vec{x}_4). When intersection with PMMA interface occurs, a Bernoulli sampling is used to decide whether it is refracted (such as at \vec{x}_2 and \vec{x}_4) or reflected (such as at \vec{x}_1 , with local normal \vec{n}). Because there is a null probability the bundle exits the PMMA in the collimated direction, the MC realization stops when leaving the PMMA plates in air.

expression of G_s including the probability density functions (PDFs) becomes:

$$\begin{aligned}
G_s(\vec{x}) = & \int_{4\pi} p_\Omega d\Omega(\vec{\omega}) 4\pi \int_0^\infty p_{L_1} d\tau_1 \exp \left[- \int_0^{\tau_1} \kappa(\vec{x} + \tau' \vec{\omega}) d\tau' \right] \left\{ \right. \\
& H(\vec{x}_1 \in \partial\mathcal{I}_{it}) \int_{4\pi} p_{F_1} d\Omega(\vec{\omega}_2) I_s(\vec{x}_1, \vec{\omega}_2) \\
& \left. + H(\vec{x}_1 \in V) \left(G_o(\vec{x}_1) p_{\Omega_1}(\vec{x}_1, \vec{\omega}_1|\vec{\omega}_o) + \int_{4\pi} d\Omega(\vec{\omega}_2) p_{\Omega_2}(\vec{x}_1, \vec{\omega}_1|\vec{\omega}_2) I_s(\vec{x}_1, \vec{\omega}_2) \right) \right\}
\end{aligned} \tag{21}$$

The recursive diffuse intensity with the PDFs are given below:

$$I_s(\vec{x}_{i-1}, \vec{\omega}_i) = \int_0^\infty p_{L_i} d\tau_i \mathcal{T}_{a,i} \left\{ H(\vec{x}_i \in \partial\mathcal{I}_{it}) \int_{4\pi} p_{F_i} d\Omega(\vec{\omega}_{i+1}) I_s(\vec{x}_i, \vec{\omega}_{i+1}) \right. \quad (22)$$

$$\left. + H(\vec{x}_i \in V) \left(G_o(\vec{x}_i) p_{\Omega_i}(\vec{x}_i, \vec{\omega}_i | \vec{\omega}_o) + \int_{4\pi} d\Omega(\vec{\omega}_{i+1}) p_{\Omega_{i+1}}(\vec{x}_i, \vec{\omega}_i | \vec{\omega}_{i+1}) I_s(\vec{x}_i, \vec{\omega}_{i+1}) \right) \right\}$$

$$p_{F_i}(\vec{x}_i, \vec{\omega}_i | \vec{\omega}_{i+1}) = f_{it}(\vec{\omega}_i | \vec{\omega}_{i+1}, \vec{n}_i) |\vec{n}(\vec{x}_i) \cdot \vec{\omega}_{i+1}| \quad (23)$$

$$p_{\Omega}(\vec{x}_i) = \frac{1}{4\pi} \quad (24)$$

$$p_{L_i}(\vec{x}_i) = \kappa_s(\vec{x}_i) \exp \left[- \int_0^{\tau_i} \kappa_s(\vec{x} + \tau' \vec{\omega}) d\tau' \right] \quad (25)$$

and $\mathcal{T}_{a,i} = \exp \left[- \int_0^{\tau_i} \kappa(\vec{x}_{i-1} - \tau' \vec{\omega}_i) d\tau' \right]$ is the absorption transmittivity along the path. In addition, p_{Ω_i} is the PDF corresponding to the particle suspension phase function computed from the Mie theory. Assuming smooth interfaces and specular reflection/refraction, the BSDF is expressed as the sum of BRDF and BTDF:

$$f_{it}(\vec{\omega}_i | \vec{\omega}_{i+1}) = H(\vec{\omega}_i \cdot \vec{\omega}_{i+1} < 0) \rho''(\vec{\omega}_i | \vec{\omega}_{i+1}) + H(\vec{\omega}_i \cdot \vec{\omega}_{i+1} > 0) \tau''(\vec{\omega}_i | \vec{\omega}_{i+1}) \left(\frac{n(\vec{\omega}_i)}{n(\vec{\omega}_{i+1})} \right)^2 \quad (26)$$

$$\rho''(\vec{\omega}_i | \vec{\omega}_{i+1}) = \frac{Fr(\vec{\omega}_{i+1}) \delta(\vec{\omega}_{i+1} - \vec{R}(\vec{\omega}_i, \vec{n}_i))}{|\vec{n}(\vec{x}_i) \cdot \vec{\omega}_{i+1}|} \quad (27)$$

$$\tau''(\vec{\omega}_i | \vec{\omega}_{i+1}) = \frac{(1 - Fr(\vec{\omega}_{i+1})) \delta(\vec{\omega}_{i+1} - \vec{T}(\vec{\omega}_i, \vec{n}_i))}{|\vec{n}(\vec{x}_i) \cdot \vec{\omega}_{i+1}|} \quad (28)$$

At each interface, the MC algorithm choose with a Bernoulli trial whether the ray is reflected or transmitted by refraction. When transmitted the intensity is modified with the square of the refractive index ratio to account for compression or expansion of the beam elementary solid angle. Thus, G is estimated by the following MC estimate $\tilde{G}(\vec{x})$:

$$\tilde{G}(\vec{x}) = G_o(\vec{x}) + \tilde{G}_s(\vec{x}) \quad (29)$$

$$\tilde{G}_s(\vec{x}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N W_i \quad (30)$$

$$W_i = 4\pi \sum_{j=1}^{n_i} \left(\prod_{k=1}^j \mathcal{T}_a(\vec{x}_{k-1}, \vec{x}_k) \right) \left[H(\vec{x}_j \in \partial\mathcal{I}_{it}) q_j \right. \\ \left. + H(\vec{x}_j \in V) G_o(\vec{x}_j) p_{\Omega_j}(\vec{x}_j, \vec{\omega}_j | \vec{\omega}_o) \right] \quad (31)$$

The algorithm consists in adding up the source contributions, from the starting point and at each scattering location, and multiply it by the absorption transmittivity of the path and the probability of the source scattering. At each interface a direction is sampled (reflection or refraction) that does not modify the MC weight and the probability to continue the ray q_j is set to one except when the ray is leaving in air and when there is TIR. In such cases, q_j is zero and the algorithm is stopped.

The pseudo-code of the algorithm is given in Algorithm 2.

Algorithm 2: Algorithm to compute MC estimate \tilde{G}

Data: Geometry $\vec{x}_0, \vec{x}_{pa}, \vec{x}_{wp}, \vec{x}_{pw}, \vec{x}_{ap}$; radiative properties $\kappa, \kappa_s, p_\Omega, \mathcal{T}_{it}$; Source I_o

Result: $\tilde{G}(\vec{x}_0)$ and $\tilde{\sigma}_{\tilde{G}}$

```
1 Compute the direct contribution at starting point:  $G_o(\vec{x}_0)$ 
  /* Loop on the number of Monte-Carlo realizations */
2 for  $i = 1$  to  $N$  do
3   Initialization:  $k = 0; W_i = 0; \mathcal{T}_a = 1; Stop = False; hit = 0$ 
4   Sample uniformly a direction  $\vec{\omega}_0$  with  $p_\Omega$ 
  /* Loop until end of ray path */
5   while  $Stop == False$  do
6      $k = k + 1$ 
7      $hit = 0$ 
8     From  $\vec{x}_0$  and  $\vec{\omega}_0$  compute next intersection length  $\ell_{it}$ 
  /* Loop until the ray reaches a water-PMMA interface */
9     while  $hit == 0$  do
10      Sample the scattering length  $\tau_k$  with  $p_{L_k}$ 
11      if  $\tau_k < \ell_{it}$  then
12         $\vec{x}_k = \vec{x}_{k-1} - \tau_k \vec{\omega}_k$ 
13        Update transmittivity  $\mathcal{T}_a = \mathcal{T}_a \exp[-\kappa \tau_k]$ 
14        Update MC weight:  $W_{i,k} = \mathcal{T}_a G_o(\vec{x}_k) p_{\Omega_k}(\vec{\omega}_k | \vec{\omega}_o)$ 
15        Sample a scattering direction  $\vec{\omega}_{k+1}$  with  $p_{\Omega_{k+1}}$ 
16        From  $-\vec{\omega}_{k+1}$  compute next intersection length  $\ell_{it}$ 
17         $k = k + 1$ 
18      else
19         $hit = 1$ 
20        Update the MC weight:  $\mathcal{T}_a = \mathcal{T}_a \exp[-\kappa \ell_{it}]$ 
21      end
22    end
23    Identify the refractive indexes of both sides of the interface
24    Compute the interface reflectivity  $\rho_{i \rightarrow t}$ 
25    Sample between refraction and reflection and compute  $\vec{\omega}_{k+1}$ 
26    if TIR .or. Ray leaves then
27       $n_i = k$ 
28       $Stop = True$ 
29    end
30  end
31   $W_i = 4\pi \sum_{k=1}^{n_i} W_{i,k}$ 
32   $V_i = W_i^2$ 
33 end
34  $\tilde{G} = G_o(\vec{x}_0) + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N W_i$ 
35  $\tilde{\sigma}_{\tilde{G}} = \frac{1}{\sqrt{N-1}} \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_i - \tilde{G}^2}$ 
```

3. References

References

- [1] E. Veach, Robust monte carlo methods for light transport simulation.
- [2] M. Pauly, T. Kollig, A. Keller, Metropolis light transport for participating media, in: B. Péroche, H. Rushmeier (Eds.), *Rendering Techniques 2000*, Springer Vienna, Vienna, 2000, pp. 11–22. doi:10.1007/978-3-7091-6303-0_2.
- [3] J. Delatorre, G. Baud, J. J. Bézian, S. Blanco, C. Caliot, J. F. Cornet, C. Coustet, J. Dauchet, M. El Hafi, V. Eymet, R. Fournier, J. Gautrais, O. Gourmel, D. Joseph, N. Meilhac, A. Pajot, M. Paulin, P. Perez, B. Piaud, M. Roger, J. Rolland, F. Veynandt, S. Weitz, Monte Carlo advances and concentrated solar applications, *Solar Energy* 103 (2014) 653–681. doi:10.1016/j.solener.2013.02.035.

Résumé en français

La présence des micropolluants dans l'environnement est reconnue comme un problème potentiel de santé publique qu'il convient de maîtriser afin, d'une part de mettre en place une politique de circularité de l'eau, et d'autre part, de limiter leur dissémination et ainsi leurs effets sur les écosystèmes. Ces substances sont d'origine anthropique et sont pour la plupart bio-récalcitrantes donc partiellement ou non éliminées par les installations de traitement d'eaux usées qui reposent sur l'activité biologique. La photocatalyse hétérogène fait partie des procédés d'oxydation avancée développés spécifiquement pour le traitement des micropolluants. Ce procédé a la particularité de pouvoir utiliser l'énergie solaire comme source énergétique principale ce qui en fait un candidat d'intérêt dans une démarche de développement durable. Les caractéristiques de la ressource solaire, fluctuations/intermittence, impactent directement la capacité de traitement du procédé, et doivent être prises en compte dans sa gestion. Dans la littérature, cette prise en compte pour opérer le procédé, porte exclusivement sur les réacteurs dits fermés. Le processus de traitement est alors interrompu la nuit dans les pilotes solaires étudiés. Lors du développement d'un procédé en mode continu ou de réacteurs dits ouverts, la gestion de l'intermittence s'impose afin de pouvoir assurer un traitement continu de l'effluent.

Cette thèse vise à développer un modèle de représentation de la capacité de traitement d'un réacteur fonctionnant sur le principe de la photocatalyse hétérogène. Cette étape est indispensable pour le dimensionnement et pilotage de procédés solaires. Dans une deuxième partie, l'étude se focalise sur la faisabilité d'une technologie de gestion de l'intermittence basée sur un matériau composite adsorbant/photo-catalyseur. L'adsorbant permet de stocker les polluants lorsque la ressource est insuffisante et le photo-catalyseur vise à dégrader les polluants en phase liquide et en phase solide, ce qui revient à régénérer l'adsorbant lors des périodes d'ensoleillement. Ces deux études s'inscrivent dans l'objectif, sur le long terme, de permettre la mise en œuvre d'un procédé de photocatalyse hétérogène solaire en mode continu, capable d'opérer un traitement permanent malgré les fluctuations et l'intermittence solaires.

Le premier objectif a consisté à développer un modèle de représentation du transfert radiatif dans les différents milieux hétérogènes réactifs étudiés afin de déterminer la puissance locale absorbée par ces derniers. Dans le cas de particules de photo-catalyseur en suspension, la littérature est relativement fournie, en comparaison

des géométries plus complexes, pour lesquelles les études sont moins avancées. Les photo-catalyseurs testés, que sont le dioxyde de titane sous forme particulaire ou déposé sur une mousse alvéolaire macroporeuse inerte, ont ainsi nécessité de développer une approche spécifique.

Le second objectif a consisté à déterminer la cinétique de photo-dégradation - dépendant principalement de la concentration en polluant d'étude et de la puissance locale absorbée - à partir d'expérimentations en réacteur fermé. Les vitesses locales des couples polluant, la caféine/photo-catalyseurs, sous forme particulaire ou supportée, ont été déterminées. Connaissant les modèles hydrodynamiques des réacteurs étudiés, un réacteur piston et un réacteur ouvert parfaitement agité, le modèle de représentation de la capacité de traitement, couplant l'ensemble des étapes énoncées (transfert radiatif, cinétique, convection), a été validé et appliqué à des expérimentations de photo-dégradation en réacteur ouvert soumis à des consignes dynamiques représentatives de l'ensoleillement réel.

Le dernier objectif, dit exploratoire, a été de tester le matériau composite dans un photo-réacteur ouvert soumis à des cycles sans lumière/avec lumière. La capacité de ce dernier à opérer un traitement photo-catalytique et à s'auto-régénérer au cours des cycles a été montrée.

Abstract

The occurrence of micropollutants in water is recognized as a public health concern that needs to be addressed. The challenge is both to implement water reuse and to prevent micropollutants from being disseminated in the environment, and therefore to stop their detrimental effects. These so-called emerging contaminants are anthropogenic and most of them are non-biodegradable. Therefore, conventional biological treatments of wastewater treatment plants are not appropriate. Heterogeneous photocatalysis belongs to the advanced oxidation processes developed specifically for micropollutants' removal. This process can be operated under solar light which makes it a relevant environmental-friendly option. Solar characteristics, such as light fluctuation and intermittency, have a direct impact on the process's treatment capacity and need to be considered for its management. In the literature, photocatalytic reactors are mainly operated in a batch mode, which implies stopping treatment during the night. The development of continuous-mode reactors requires finding solutions to deal with light intermittency.

This thesis aims, in a first part, to develop a model to predict the process's treatment capacity of a continuous-mode reactor based on heterogeneous photocatalysis. This step is essential for the scaling and control of solar processes for micropollutants' removal. The study also focuses, in a second part, on the reliability of a technology for intermittency management. This technology is based on a composite material made of an adsorbent and a photocatalyst. The adsorbent allows to store micropollutants when light is not enough, during the night or cloudy events. The photocatalyst enables the contaminants to be degraded, both in the liquid and solid phases, in order to operate the liquid treatment as well as regenerating the adsorbent. These two studies aim to bring knowledge to the development of continuous-mode solar processes, that can operate despite solar intermittency and light fluctuations.

The first step to reach the previous purposes, is to develop a model to represent the radiation field inside the photoreactor for the two studied photocatalysts with the aim of calculating the local volumetric rate of photon absorption (LVRPA). In case of photocatalysts in suspension, literature about modelling radiative transfer is rich in comparison with supported photocatalysts. Therefore, the two tested media, titanium dioxide in suspension and titanium dioxide supported on an inert macroporous foam, require specific methodologies.

The second step is to determine the kinetics model, which is a function of the pollutant concentration and the LVRPA, thanks to batch-mode experiments. Local kinetics of the different pairs “pollutant/photocatalysts” (caffeine/suspension or foam) are

determined. Two reactors are studied: a plug-flow one and a perfectly well-mixed one. Knowing the models of their hydrodynamics and their kinetics, the combination of all of them is validated and then applied on photo-degradation experiments of caffeine under dynamic light operating conditions, representative of real solar light.

The last purpose is to test the composite material in a continuous-mode photoreactor submitted to cycles alternating light and dark periods. The ability of the composite to degrade and regenerate is evidenced.