HAL open science

# Procédé hybride couplant adsorption et photocatalyse pour le traitement de l'eau : élimination de la ciprofloxacine par des fibres de charbon actif fonctionnalisées avec du TiO2

Thibaut Triquet

**To cite this version:**

Thibaut Triquet. Procédé hybride couplant adsorption et photocatalyse pour le traitement de l'eau : élimination de la ciprofloxacine par des fibres de charbon actif fonctionnalisées avec du TiO2. Génie chimique. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2021. Français. NNT : 2021INPT0069 . tel-04171187

**HAL Id: tel-04171187**

**https://theses.hal.science/tel-04171187**

Submitted on 26 Jul 2023

**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

**En vue de l'obtention du**

# DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par :**

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

**Discipline ou spécialité :**

Génie des Procédés et de l'Environnement

---

**Présentée et soutenue par :**

M. THIBAUT TRIQUET

le mercredi 3 février 2021

**Titre :**

Procédé hybride couplant adsorption et photocatalyse pour le traitement de l'eau: élimination de la ciprofloxacine par des fibres de charbon actif fonctionnalisées avec du TiO2

---

**Ecole doctorale :**

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

**Unité de recherche :**

Laboratoire de Génie Chimique (LGC)

**Directrices de Thèse :**

MME CAROLINE ANDRIANTSIFERANA

MME CLAIRE TENDERO

**Rapporteurs :**

M. DOMINIQUE WOLBERT, ECOLE NATIONALE SUP DE CHIMIE DE RENNES

Mme VALERIE HEQUET, IMT ATLANTIQUE NANTES

**Membres du jury :**

Mme KARINE LOUBIERE, TOULOUSE INP, Présidente

M. JULIEN CAMBEDOUZOU, UNIVERSITE DE MONTPELLIER, Membre

Mme CAROLINE ANDRIANTSIFERANA, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Membre

Mme CLAIRE TENDERO, TOULOUSE INP, Membre

Mme STEPHANIE PELLERIN, LIMSI CNRS, Invitée

# ***Remerciements***

Je souhaite remercier en premier lieu ma directrice de thèse Mme. Caroline Andriantsiferana, maître de conférences à l'université de Toulouse 3, IUT Génie des Procédés, pour m'avoir fait confiance pour mener à bien ces travaux de thèse. Je lui suis extrêmement reconnaissant pour tout le savoir, les connaissances qu'elle m'a transmises. J'ai énormément appris à ces côtés. Elle a toujours cru en moi, même durant les moments difficiles elle a toujours été disponible et su me rebooster.

Je souhaite remercie en second lieu ma co-directrice de thèse, Mme. Claire Tendero, maître de conférences à l'INP-Toulouse, chercheure au CIRIMAT, pour également m'avoir fait confiance pour cette thèse. J'ai beaucoup appris sur la thématique des matériaux (techniques d'analyse, méthode de dépôt…). Travailler avec Claire a été un réel plaisir, toujours de bonne humeur et elle a toujours su trouver les bons mots pour me rebooster.

A mes deux co-encadrantes, je vous serai à jamais reconnaissant pour cette merveilleuse aventure passée avec vous. Ces trois années sont passées beaucoup trop rapidement. Merci infiniment d'avoir cru en moi, et de m'avoir donné le goût de la recherche. Ces trois années resteront gravées en moi. Merci de m'avoir fait confiance jusqu'au bout, de m'avoir laissé driver le projet comme je l'entendais, je ne pouvais pas rêver de meilleures encadrantes.

Je voudrais remercier les rapporteurs de cette thèse Mme. Valérie Héquet, Professeure des Universités en Génie des Procédés - IMT Atlantique Nantes, et M. Dominique Wolbert, Professeur des Universités en Génie des Procédés - Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, la qualité de leurs rapports et des échanges très intéressants que l'on a eus durant la soutenance.

Je voudrais remercier les examinateurs de cette thèse Mme. Karine Loubière, Directrice de Recherche au CNRS. Laboratoire de Génie Chimique, et M. Julien Cambedouzou, Maître de conférences à Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et pour les échanges très intéressants que nous avons eu durant ma soutenance de thèse.

Je souhaite également remercie toutes les personnes qui m'ont permis de mener à bien ce projet. Tout d'abord Laure Latapie (responsable du pôle LC-MS du LGC) et Pierre Roblin (ingénieur de recherche au LGC), sans eux je n'aurais pas pu avoir toute l'expertise des techniques analytiques nécessaires pour l'interprétation de l'ensemble de mes résultats (HPLC-MS, chromatographie ioniques, SAXS). Travaillez avec vous fut un réel plaisir, merci infiniment pour votre patience, pédagogie et de votre intérêt que vous avez eu pour mon projet et moi-même. Merci à Romain Richard (maître de conférences à l'université de Toulouse, IUT GCGP) et Marie-Hélène Manéro (professeure à l'université de Toulouse, IUT GCGP) pour leur implication dans le suivi de mes travaux. Je vous remercie pour les nombreux échanges que nous avons eu qui étaient souvent très productifs et instructifs pour moi. Merci pour toute votre implication et soutien tout au long de cette thèse. Je souhaite remercier également le personnel technique du laboratoire de Génie Chimique à savoir Gwenaelle

Guittier, Lahcen Farhi, Marie-Line DeSolan et Jean-Louis Nadalin. Merci à vous de m'avoir aidé à utiliser des nouvelles techniques d'analyse (ICP), de m'avoir formé sur d'autres (spectrophotomètre, COT mètre…) et de m'avoir aidé également pour le bon fonctionnement de mes expériences. Merci pour tous ces moments de partage.

Je tiens à remercier l'ensemble du LGC pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Merci à tout le monde pour toujours avoir eu le sourire, de m'avoir très bien accueilli et d'avoir fait de mon espace de travail un lieu de convivialité.

Je tiens également à remercier l'ensemble des doctorants avec qui j'ai partagé de super souvenirs. A mes collègues/amis de bureaux, Margot, Leticia, Pauline, Igor, Nadia, merci d'avoir toujours apporté de la bonne humeur dans notre bureau, d'avoir toujours été de grands piliers durant ces trois années. A tous mes autres collègues/amis, Pierre, Kalyani, Michelle, Eduardo, Carlos, Claire, Milad, Lucas, Pedro N., Antoine, Astrid, Lauren, Florent, Pedro O., Yohann, Cristian, Lise…, qui ont permis à mon « commerce de café » d'être un lieu toujours convivial. Merci à vous tous pour tous ces moments de détente, rigolade, joie. Je suis heureux d'avoir pu partager ces trois ans avec vous tous.

Je souhaite remercie toute l'équipe pédagogique avec laquelle j'ai pu travailler pour la partie enseignement. Merci tout d'abord à Laurie Barthe pour ces trois années d'encadrement de projet sur l'éthanol, et merci pour tous ces moments de partage au laboratoire. Tu es une très belle personne et as toujours été là pour moi que ce soit pour les enseignements et pour ma thèse. Merci à toute l'équipe TP AIGEP GPI, Anne Marie Billet, Joëlle Aubin et Marion Alliet. Nous avons formé une très belle team j'ai beaucoup apprécié tous les échanges que nous avons eus et encadrer des TP avec vous fut un réel plaisir. Vous avez été très pédagogues et avez toujours suivi ma thèse de très près.

Je tiens à remercier tout particulièrement toute ma famille. Mes parents pour avoir fait de moi l'homme que je suis actuellement, sans vous je n'en serais pas là aujourd'hui. Merci pour tout ce que vous avez fait et ce que vous faîtes pour moi. Thomas (mon grand frère) et Aurélien (mon frère jumeau) pour votre soutien fraternel qui m'est très cher. Ma grand-mère pour toutes ces petites attentions durant toute ma vie. Merci à tous, je suis fier de faire partie de votre famille et je vous aime très fort.

Je remercie également ma belle-famille pour leur soutien et tous les moments de partage que nous avons eu ensemble.

A toi Keanu, mon pilier, ma moitié, merci pour tout le soutien que tu m'as apporté. Merci de la fierté que je vois dans tes yeux chaque jour, de ta patience que tu as eu durant toute cette durée. Je tiens à te remercier spécialement sans toi cette thèse n'aurait pas du tout été la même.

# ***Productions scientifiques :***

## Article scientifique :

- **Thibaut Triquet**, Claire Tendero, Laure Latapie, Marie-Hélène Manero, Romain Richard and Caroline Andriantsiferana, 2020, $TiO_2$ MOCVD coating for photocatalytic degradation of ciprofloxacin using 365 nm UV LEDs - kinetics and mechanisms, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104544.

## Présentation congrès international :

- **Thibaut Triquet,** Claire Tendero, Romain Richard, Marie-Hélène Manero and Caroline Andriantsiferana, Ciprofloxacin photocatalytic degradation present in water using MOCVD $TiO_2$ coatings and UVA LEDs, *12th European Congres of Chemical Engineering (ECCE12)*, September 15th – September 19th 2019**,** Florence, Italie [Communication orale]

- **Thibaut Triquet**, Quintero C.Y., Konan Affoué Tindo S., Richard R., Tendero C., Manero M.H., Andriantsiferana C.*,* Promising photocatalytic process using Activated Carbon Fiber/ $TiO_2$ materials for wasterwater treatment, *10th European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA)*, June 4 – 8, 2018, Almeria, Spain [Poster]

- Sandra Beaufort, **Thibaut Triquet**, Agathe Juppeau and Caroline Andriantsiferana, Photocatalysis for microbial water disinfection using $TiO_2$ and UV LEDs (365 nm), *10th European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA)* June 4 – 8, 2018, Almeria, Spain [Poster]

## Présentation congrès national :

- **Thibaut Triquet,** Claire Tendero, Romain Richard, Marie-Hélène Manero and Caroline Andriantsiferana, Traitement d'une eau chargée en ciprofloxacine par photocatalyse sous UVA avec $TiO_2$ supporté, *18ème congrès de la société française de génie des procédés (SFGP)*, octobre 2019, Nantes, France [Poster]

# Sommaire

Listes des figures ..... i

Listes des tableaux ..... iv

Nomenclature .....vii

Résumé : ..... xi

Abstract: .....xii

**Introduction générale ..... 3**

Références ..... 6

## Chapitre 1 : Etat de l'art

Introduction ..... 12

1. Qualité de l'eau en sortie de station d'épuration ..... 12

1.1. Les contaminants qui suscitent de nouvelles préoccupations ..... 12

1.2. Les nouveaux traitements ..... 16

1.2.1. Traitements de l'eau – Station d'épuration ..... 16

1.2.2. Les nouveaux traitements – élimination des micropolluants ..... 18

1.3. Conclusion partielle sur les micropolluants et les performances des traitements... 21

2. L'oxydation photocatalytique ou photocatalyse ..... 22

2.1. Définition ..... 22

2.2. Les photocatalyseurs ..... 23

2.2.1. Les semi-conducteurs classiques ..... 23

2.2.2. Les catalyseurs dopés ..... 25

2.3. Les modèles cinétiques ..... 25

2.4. Paramètres clés de la photocatalyse ..... 27

2.4.1. Le flux de photons ..... 27

2.4.2. La quantité de catalyseur ..... 27

2.4.3. La concentration initiale en micropolluant ..... 28

2.4.4. Oxygène dissous ..... 28

2.4.5. Conditions opératoires ..... 28
2.5. Dégradation de micropolluants par photocatalyse ..... 29
2.6. Les réacteurs photocatalytiques ..... 30
2.7. Conclusion sur la partie photocatalyse ..... 36
3. Les procédés d'adsorption sur charbon actif ..... 37
3.1. Généralités ..... 37
3.1.1. Définition de l'adsorption ..... 37
3.1.2. Isothermes d'adsorption ..... 38
3.1.3. Cinétiques d'adsorption ..... 40
3.1.4. Le Charbon actif ..... 43
3.1.5. Paramètres clés ..... 45
3.2. Fibres de charbon actifs ..... 47
3.2.1. Généralités ..... 47
3.2.2. Fabrication ..... 48
3.2.3. Utilisation ..... 52
3.3. Conclusion partielle sur la partie adsorption ..... 54
4. Un procédé hybride adsorption/photocatalyse : état de l'art actuel ..... 55
Conclusion de l'état de l'art ..... 58
Références ..... 59

## Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Introduction ..... 81
1. Les produits ..... 81
1.1. Les produits chimiques ..... 81
1.2. L'eau réelle (sortie STEP) ..... 83
1.3. Tissus de charbon actifs ..... 83
2. Dispositifs et protocoles expérimentaux ..... 84
2.1. Réacteur de synthèse des dépôts de $TiO_2$ par MOCVD (CIRIMAT) ..... 84

2.2. Dispositif pour adsorption ..... 86

2.3. Le photo-réacteur ..... 87

3. Analyse de la phase liquide ..... 93

3.1. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC-UV & HPLC-MS) : suivi cinétique de la ciprofloxacine et des produits de transformation aromatiques formés par photocatalyse et photolyse ..... 93

3.2. Suivi de la minéralisation : mesure du COT ..... 96

3.3. Analyse par spectrométrie à plasma à couplage inductif (Inductively coupled plasma – ICP) ..... 97

4. Analyse de la phase solide ..... 98

4.1. Caractérisation du dépôt de $TiO_2$ ..... 98

4.2. Caractérisations spécifiques des fibres de charbon actifs ..... 101

4.3. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ..... 104

Références ..... 108

**Chapitre 3 : Etude de la dégradation photocatalytique de la ciprofloxacine en utilisant du $TiO_2$ déposé par MOCVD**

Introduction ..... 114

1. Characterizations of $TiO_2$ coating ..... 115

2. Photocatalytic degradation ..... 117

2.1. Kinetics degradation ..... 117

2.2. Kinetics modelling ..... 119

2.3. Mineralisation of water ..... 121

3. Identification of transformation products ..... 122

4. Photocatalytic degradation in a real spiked water ..... 127

5. Additional investigations ..... 130

5.1. Influence of the coating morphology ..... 130

5.2. Influence of the initial concentration of CIP ..... 131

5.3. Successive uses of the photocatalyst ..... 133

6. Conclusion ..... 134

References ..... 135

## Chapitre 4 : Sélection des fibres de charbon actif et détermination des conditions opératoires et d'analyses

Introduction ..... 139

1. Caractérisation du support en charbon actif ..... 139

1.1. Description morphologique et structurale des tissus de charbon actifs ..... 140

1.1.1. Organisation à l'échelle micrométrique ..... 140

1.1.2. Organisation à l'échelle submicrométrique / nanométrique ..... 142

1.2. Propriétés mécaniques sous une sollicitation en traction ..... 146

1.3. Sélection des tissus ..... 148

2. Choix des conditions opératoires ..... 148

2.1. Criblage du ratio masse de tissu/concentration ..... 148

2.2. Modélisation – Choix du modèle ..... 151

2.3. Influence de la concentration ..... 154

2.4. Bilan : choix final des ACF retenus ..... 157

3. Etude cinétique des fibres sélectionnées dans le photo-réacteur ..... 157

4. Caractérisation des fibres après adsorption ..... 159

4.1. Méthodes classiques de caractérisation (distribution en taille de pores et surface BET) 159

4.2. Analyse par le SAXS ..... 160

4.2.1. KIP1200 ..... 160

4.2.2. ACF10 ..... 162

Conclusion ..... 163

Références ..... 165

## Chapitre 5 : Procédé hybride couplant adsorption et photocatalyse

Introduction : ..... 170

1. Couplage adsorption/photolyse ..... 171

1.1. Etude cinétique ..... 171

1.2. Suivi des produits de transformation ..... 173

1.2.1. Produits de transformation aromatiques (PTA) ..... 173

1.2.2. Fluor et acides aliphatiques ..... 175

1.3. Efficacité du couplage ..... 176

1.4. Analyses SAXS ..... 177

2. Couplage adsorption/photocatalyse ..... 179

2.1. Les matériaux composites ..... 179

2.2. Comparaison des couplages avec et sans dépôt de $TiO_2$ ..... 180

2.2.1. Etude cinétique ..... 180

2.2.2. Suivi des produits de transformation aromatiques ..... 181

2.2.3. Efficacité du procédé (Mesure de COT) ..... 182

2.2.4. Fluor et acides aliphatiques ..... 183

2.2.5. Comparaison des deux matériaux composites ..... 185

2.3. Analyses SAXS ..... 186

2.3.1. Influence du dépôt de $TiO_2$ sur l'adsorption ..... 186

2.3.2. Influence du traitement aux UV : ..... 188

2.3.3. Conclusion sur l'analyse SAXS du KIP1200-$TiO_2$ ..... 189

Conclusion : ..... 190

Références ..... 191

Conclusion générale ..... 196

Perspectives ..... 202

Annexes ..... 205

# Listes des figures

## Chapitre 1 : Etat de l'art

FIGURE 1 : INDICE D'ECOTOXICITE DE 12 MICROPOLLUANTS (PETRIE, ET AL., 2015) ..... 13

FIGURE 2 : SCHEMATISATION D'UNE STATION D'EPURATION (DE LAAT, 2018) ..... 16

FIGURE 3 : EVOLUTION DE LA VITESSE DE DEGRADATION EN FONCTION DU FLUX PHOTONIQUE (HERRMAN J.-M., 1999) ..... 27

FIGURE 4 : DIFFERENTES ETAPES DE L'ADSORPTION (MERLE , 2009) ..... 37

FIGURE 5 : ISOTHERME D'ADSORPTION (SING K.S.W., ET AL., 1985) ..... 39

FIGURE 6 : EVOLUTION DU NOMBRE DE PUBLICATIONS SUR LES FIBRES DE CHARBON ACTIFS AU COURS DES DERNIERES ANNEES (HASSAN, ET AL., 2020) ..... 48

FIGURE 7 : SCHEMATISATION DE LA FABRICATION ET UTILISATION DES FIBRES DE CHARBON ACTIF (HASSAN, ET AL., 2020) ..... 48

## Chapitre 2 : Matériels et méthodes

FIGURE 8 : SPECTRE D'ABSORBANCE DE LA CIPROFLOXACINE ..... 82

FIGURE 9 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'ADSORPTION ..... 86

FIGURE 10 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL DU PHOTO-REACTEUR ..... 88

FIGURE 11 : PHOTO-REACTEUR (154X31X29 MM) ..... 88

FIGURE 12 : PANNEAU DE LEDS MUVO1 ..... 88

FIGURE 13 : VARIATION DE L'IRRADIANCE EN FONCTION DE LA DISTANCE ENTRE LE PHOTO-REACTEUR ET LES LEDS POUR UNE PUISSANCE MAXIMALE D'UTILISATION ..... 89

FIGURE 14 : PROFIL D'IRRADIATION EN FONCTION DE LA DISTANCE DU CENTRE DU PANNEAU ET DE LA DISTANCE DU PHOTO-REACTEUR ..... 90

FIGURE 15 : INTERFACE LABVIEW POUR LE CONTROLE DU PANNEAU DE LEDS ..... 90

FIGURE 16 : ILLUSTRATION DES NOTIONS DE BANDGAP A) INDIRECT (CAS DE L'ANATASE) ET B) DIRECT (CAS DU RUTILE) (LABAT, ET AL., 2007) ..... 100

FIGURE 17 : ESSAI DE TRACTION SUR TISSUS DE CHARBON ACTIF ..... 102

FIGURE 18 : DISPOSITIF SAXS UTILISE POUR CES TRAVAUX ..... 105

FIGURE 19 : EXEMPLE DE SIGNAL SAXS ET PROPRIETES CORRESPONDANTES ..... 105

## Chapitre 3 : Etude de la dégradation photocatalytique de la ciprofloxacine en utilisant du $TiO_2$ déposé par MOCVD

FIGURE 20 : SEM PHOTOS OF $TiO_2$ COATING ON SILICON SUBSTRATE: (A) TOP VIEW AND (B) CROSS SECTION OF THE COATING ..... 115

FIGURE 21: AFM TOPOGRAPHY OF THE SURFACE OF $TiO_2$ COATING ..... 115

FIGURE 22 : XDR ANALYSIS OF $TiO_2$ COATING ..... 116

FIGURE 23 : UV-VIS SPECTRUM OF COATING ..... 116

FIGURE 24 : DETERMINATION OF THE BAND GAP ENERGY OF COATING ..... 117

FIGURE 25 : KINETICS OF DEGRADATION OF CIPROFLOXACIN BY PHOTOLYSIS AND PHOTOCATALYSIS ($C_0$ = 20 MG.$L^{-1}$ ; V = 100 ML ; I = 10 MW.$CM^{-2}$ ; COLUMNAR COATING 12 MG OR $M_{P25}$ = 5.6 MG ; $Q_V$ = 200 ML.$MIN^{-1}$ ; T = 25°C) ..... 118

FIGURE 26: ABSORBANCE SPECTRUM OF CIPROFLOXACIN ..... 118

FIGURE 27: EVOLUTION OF TOC IN PHOTOLYSIS AND PHOTOCATALYSIS REACTION BEFORE AND AFTER TREATMENT ..... 122

FIGURE 28: EVOLUTION OF TRANSFORMATION PRODUCTS BY PHOTOLYSIS (A), PHOTOCATALYSIS WITH P25 (B) AND COATING (C) REACTIONS AND LAST CHROMATOGRAM FOR PHOTOCATALYSIS REACTION ..... 126

FIGURE 29 : COMPARISON OF CIP DEGRADATION IN ULTRA-PURE WATER AND A REAL EFFLUENT ($C_0$ = 20 MG.$L^{-1}$ ; V = 100 ML ; I = 10 MW.$CM^{-2}$ ; COLUMNAR COATING 12 MG ; $Q_V$ = 200 ML.$MIN^{-1}$ ; T = 25°C) ..... 127

FIGURE 30: EVOLUTION OF TRANSFORMATION PRODUCTS DURING (A) PHOTOLYSIS AND (B) PHOTOCATALYSIS (COATING) EXPERIMENTS WITH THE SPIKED REAL EFFLUENT ..... 129

FIGURE 31: SEM PICTURE OF COLUMNAR (A) AND COMPACT (B) $TiO_2$ COATING ..... 130

FIGURE 32: COMPARISON OF THE CIP DEGRADATION KINETICS FOR THE TWO DIFFERENT $TiO_2$ COATINGS ([CIP]° = 20 MG/L; V = 100 ML; I = 10 MW.$CM^{-2}$; $M_{TiO2,COATING}$ = 12 MG ; $Q_V$ = 200 ML.$MIN^{-1}$) ..... 131

FIGURE 33: IMPACT OF INITIAL CIP CONCENTRATION ON PHOTOCATALYTIC DEGRADATION (COLUMNAR COATING; $M_{TiO2,COATING}$ = 12 MG; V = 100 ML; I = 10 MW.$CM^{-2}$; $Q_V$ = 200 ML.$MIN^{-1}$; T = 25 °C) ..... 132

FIGURE 34: THREE CYCLES OF PHOTOCATALYTIC CIP DEGRADATIONS WITH THE SAME $TiO_2$ COLUMNAR COATING (V = 100 ML ; $C_0$ = 20 MG.$L^{-1}$ ; I = 10 MW.$CM^{-2}$ ; $M_{TiO2,COATING}$ = 12 MG ; $Q_V$ = 200 ML.$MIN^{-1}$ ; T = 25°C) ..... 133

## Chapitre 4 : Sélection des fibres de charbon actif et détermination des conditions opératoires et d'analyses

FIGURE 35: IMAGE EN SECTION TRANSVERSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE D'UN TISSU DE CHARBON ACTIF EN SECTION TRANSVERSE POUR ILLUSTRER LES FILS DE TRAME ET DE CHAINE (A) ET ZOOM SUR UN FAISCEAU DE FIBRES (B) ..... 141

FIGURE 36: COMPARAISON DES TROIS TISSUS DE LA GAMME KYNOL EN VUE DE DESSUS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ..... 141

FIGURE 37: ILLUSTRATIONS A DIFFERENTES ECHELLES EN OPTIQUE ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE DES TISSUS ACF10 ET KIP1200.(C) ET (D) : VUE DE DESSUS, (E) ET (F) : SECTION TRANSVERSE. ..... 142

FIGURE 38: COURBES SAXS DES TISSUS DE REFERENCE ACF10 ET KYP1200 ..... 143

FIGURE 39 : DISTRIBUTION DE TAILLE DE PORES DES QUATRE ACF COMMERCIAUX ..... 145

FIGURE 40: DIFFRACTION DES RAYONS X DU TISSU ACF 10 ..... 146

FIGURE 41: COURBES CONTRAINTE - DEFORMATION SUITES AUX ESSAIS DE TRACTION SUR LES 4 TISSUS DE REFERENCE ..... 147

FIGURE 42: INFLUENCE DE LA TAILLE DU KIP1200 SUR LA CINETIQUE D'ADSORPTION DE LA CIPROFLOXACINE (V = 100 ML ; $C_0$ = 20 MG.$L^{-1}$ ; ACF : KIP1200 ; T = 25°C) ..... 149

FIGURE 43: CINETIQUES D'ADSORPTION SUR LES 4 TISSUS DE REFERENCE ($C_0$ = 20 MG.L$^{-1}$ ; V = 100 ML ; R = 0,33 [$M_{KIP1200}$ = 123 MG ; $M_{ACF20}$ = 103 MG ; $M_{ACF15}$ = 128 MG ET $M_{ACF10}$ = 193 MG] ; T = 25°C) ..... 150

FIGURE 44 : REPRESENTATION DES CINETIQUES D'ADSORPTION DES QUATRE MODELES ETUDIES POUR (A) LE KIP1200 (B) L'ACF20 (C) L'ACF15 ET (D) L'ACF10 ($C_0$ = 20 MG.L$^{-1}$ ; V = 100 ML ; R = 0,33 [$M_{KIP1200}$ = 123 MG ; $M_{ACF20}$ = 103 MG ; $M_{ACF15}$ = 128 MG ET $M_{ACF10}$ = 193 MG] ; T = 25°C) ..... 153

FIGURE 45: INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN CIPROFLOXACINE SUR LA CINETIQUE D'ADSORPTION SUR LE KIP1200 (A) ET L'ACF10 (B) (V = 100 ML ; $M_{KIP1200}$ = 123 MG ; $M_{ACF10}$ = 193 MG ; T = 25°C) ..... 156

FIGURE 46 : CINETIQUE D'ADSORPTION DE LA CIPROFLOXACINE DANS LE PHOTO-REACTEUR ($C_0$ = 20 MG.L$^{-1}$ ; V = 100 ML ; $M_{KIP1200}$ = 123 MG ; $M_{ACF10}$ = 193 MG ; T = 25 ± 2 °C) ..... 158

FIGURE 47 : EVOLUTION DE LA TAILLE DES PORES DES ACF APRES ADSORPTION DE LA CIPROFLOXACINE (A) KIP1200, (B) ACF20 . 159

FIGURE 48 : COURBES SAXS DU KIP1200 AVANT ET APRES ADSORPTION DE LA CIPROFLOXACINE ..... 161

FIGURE 49 : COURBES SAXS DE L'ACF10 AVANT ET APRES ADSORPTION DE LA CIPROFLOXACINE..... 162

## Chapitre 5 : Procédé hybride couplant adsorption et photocatalyse

FIGURE 50 : DEGRADATION DE LA CIPROFLOXACINE PAR COUPLAGE ADSORPTION ET PHOTOLYSE (UV SEULE) POUR DEUX ACF ($C_0$ = 20 MG.L$^{-1}$ ; V = 100 ML ; $M_{KIP1200}$ = 123 MG ; $M_{ACF10}$ = 193 MG ; I = 10 MW.CM$^{-2}$ ; T = 25°C) ..... 171

FIGURE 51 : EVOLUTION DES PRODUITS DE TRANSFORMATION DE LA CIP LORS DU PROCEDE HYBRIDE ADSORPTION/PHOTOLYSE AVEC L'ACF10 ..... 174

FIGURE 52 : REPONSE DU SAXS DES ACF UTILISEES LORS DU COUPLAGE ADSORPTION/PHOTOLYSE (KIP1200 A GAUCHE ET ACF10 A DROITE)..... 178

FIGURE 53 : IMAGES MEB DU KIP1200 AYANT UN REVETEMENT DE $TiO_2$..... 179

FIGURE 54 : IMAGES MEB DE L'ACF10 AYANT UN REVETEMENT DE $TiO_2$ ..... 179

FIGURE 55 : COMPARAISON DES CINETIQUES D'ADSORPTION DE LA CIP DES PROCEDES HYBRIDES ADSORPTION/PHOTOLYSE ET ADSORPTION/PHOTOCATALYSE ($C_0$ = 20 MG/L ; V = 100ML ; $M_{KIP1200}$ = 123 MG ; $M_{ACF10}$ = 193 MG ; I = 10 MW/CM² ; $M_{TiO2,DEPOT}$ = 3,7 MG ; T= 25°C ; $Q_v$ = 200 ML.MIN$^{-1}$)..... 180

FIGURE 56 : EVOLUTION DES PTA AU COURS DU TEMPS POUR LE TRAITEMENT AVEC LE MATERIAUX COMPOSITE ACF10-$TiO_2$ ..... 182

FIGURE 57 : EVOLUTION DU COT SUIVANT LES DIFFERENTS COUPLAGES ET ADSORBANTS ..... 183

FIGURE 58 : COURBES SAXS DU KIP1200 SUIVANT DIFFERENTES CONFIGURATION (A) ET LEURS MODELISATION (B)..... 186

FIGURE 59 : COMPARAISON DES SIGNAUX AU SAXS DU KIP1200-$TiO_2$ AVANT ET APRES TRAITEMENT..... 188

FIGURE 60 : PROFIL D'IRRADIANCE EN FONCTION DE LA PUISSANCE FIXEE VIA L'INTERFACE LABVIEW LORSQUE LE PHOTO-REACTEUR EST PLACE A 2CM DU PANNEAU DE LEDS ..... 206

FIGURE 61 : COURBE DE CALIBRATION POUR LE SUIVI DE LA CONCENTRATION EN CIPROFLOXACINE AVEC PRESENCE DE PRODUITS DE TRANSFORMATIONS ..... 210

FIGURE 62 : DROITES DE CALIBRATION POUR LA DETERMINATION DU CARBONE ORGANIQUE ET INORGANIQUE ..... 210

FIGURE 63 : DROITE D'ETALONNAGE POUR LA QUANTIFICATION DE LA CIPROFLOXACINE PAR HPLC-UV SEULE ..... 211

FIGURE 64 : COURBES D'ETALONNAGE EN CHROMATOGRAPHIE IONIQUE DES IONS $F^-$, FORMIATE ET OXALATE ..... 212

# Listes des tableaux

## Chapitre 1 : Etat de l'art

TABLEAU 1 : ETAT DE L'ART SUR LA PRESENCE DES MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX ..... 14

TABLEAU 2 : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS POA (SYAM BABU, ET AL., 2019) ..... 19

TABLEAU 3 : COMPARAISON DES DIFFERENTS TRAITEMENTS DE L'EAU POUR L'ELIMINATION DE PRODUITS PHARMACEUTIQUES (KHAN, ET AL., 2020) ..... 21

TABLEAU 4 : COMPARAISON DES SEMI-CONDUCTEURS POUR L'ACTIVATION PHOTOCATALYTIQUE (MALATO, 1999) ..... 23

TABLEAU 5 : COMPARAISON DES TROIS FORMES LES PLUS COMMUNES DE $TiO_2$ ..... 24

TABLEAU 6 : PERFORMANCES DES PROCEDES DE PHOTOCATALYSE ..... 29

TABLEAU 7 : PERFORMANCES DES PHOTO-REACTEURS ..... 33

TABLEAU 8 : MODELES CINETIQUES PRINCIPAUX POUR L'ADSORPTION ..... 41

TABLEAU 9 : POROSITE DES CHARBONS ACTIFS (RUTHVEN D.M., 1984) ..... 43

TABLEAU 10 : COMPARAISON DES DIFFERENTS CHARBONS ACTIFS (HASSAN, ET AL., 2020) ..... 44

TABLEAU 11 : COMPARAISON DES DIFFERENTS PRECURSEURS POUR LA FABRICATION D'ACF ..... 51

TABLEAU 12 : EXEMPLES D'UTILISATION DES ACF POUR LA DEPOLLUTION DE L'EAU ..... 53

TABLEAU 13 : EXEMPLE DE COUPLAGES ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF / PHOTOCATALYSE ..... 57

## Chapitre 2 : Matériels et méthodes

TABLEAU 14 : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE DE LA CIPROFLOXACINE (CIP) ..... 81

TABLEAU 15 : CARACTERISATIONS DE L'EAU DE SORTIE DE LA STATION D'EPURATION DE CASTANET-TOLOSAN ..... 83

TABLEAU 16 : CARACTERISTIQUES FOURNISSEUR DES TISSUS DE CHARBON ACTIFS ..... 84

TABLEAU 17 : CONDITIONS OPERATOIRES DU PROCEDE DE MOCVD ..... 85

TABLEAU 18 : MASSES D'ACF UTILISEES POUR L'ETUDE CINETIQUE D'ADSORPTION DE LA CIPROFLOXACINE ..... 87

TABLEAU 19 : DIFFERENTES CONDITIONS OPERATOIRE D'UTILISATION DU PHOTO-REACTEUR EN MODE BATCH ..... 92

TABLEAU 20 : CONDITION OPERATOIRE POUR L'IDENTIFICATION DES PRODUITS DE TRANSFORMATION PAR HPLC-MS ..... 93

TABLEAU 21 : CONDITION OPERATOIRES DES METHODES D'ANALYSE PAR HPLC-UV ..... 94

TABLEAU 22 : TEMPS DE RETENTION EN HPLC-UV DE TOUS LES PRODUITS DE TRANSFORMATION ..... 95

TABLEAU 23 : IDENTIFICATION ET TEMPS DE RETENTIONS DES IONS DOSABLE EN CI ..... 96

TABLEAU 24 : DETERMINATION DES LIMITES DE DETECTIONS ET DE QUANTIFICATION DES IONS D'INTERET ..... 96

TABLEAU 25 : CONDITIONS OPERATOIRE DE L'ICP ..... 97

TABLEAU 26 : TECHNIQUES ET APPAREILLAGES MIS EN ŒUVRE POUR L'ANALYSE DES REVETEMENTS DE $TiO_2$ ..... 98

TABLEAU 27 : CONDITIONS OPERATOIRES DES ESSAIS DE TRACTION ..... 101

## Chapitre 3 : Etude de la dégradation photocatalytique de la ciprofloxacine en utilisant du $TiO_2$ déposé par MOCVD

TABLE 1: KINETICS COEFFICIENTS OF CIP DEGRADATION ..... 121

TABLE 2: IDENTIFICATION AND QUANTIFICATION OF THE FINAL COMPOUNDS PRESENT IN WATER AFTER TREATMENT ..... 124

TABLE 3: TRANSFORMATION PRODUCTS: MOLECULE STRUCTURE, REACTION PATHWAY AND HPLC RETENTION TIME..... 125

TABLE 4: KINETICS MODELLING OF CIP PHOTOCATALYSIS DEGRADATION ..... 12533

## Chapitre 4 : Sélection des fibres de charbon actif et détermination des conditions opératoires et d'analyses

TABLEAU 28 : CARACTERISTIQUES FOURNISSEUR DES TISSUS DE CHARBON ACTIFS ..... 140

TABLEAU 29: PARAMETRES DES MODELES UTILISES POUR L'INTERPRETATION DES COURBES SAXS..... 144

TABLEAU 30: SURFACE BET ET DISTRIBUTION DE TAILLES DE PORES POUR LES 4 TISSUS DE REFERENCE ..... 145

TABLEAU 31: MODULE D'YOUNG, RESISTANCE MAXIMALE DE TRACTION ET DEFORMATION A RUPTURE DES DIFFERENTS TISSUS - INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE ..... 147

TABLEAU 32 : PARAMETRES CINETIQUES DES DIFFERENTS MODELES D'ADSORPTION POUR LES QUATRE ACF ETUDIES ..... 152

TABLEAU 33 : VARIATION DES PROPRIETES DES ACF APRES ADSORPTION DE 20 $MG.L^{-1}$ DE CIPROFLOXACINE..... 160

TABLEAU 34 : PARAMETRES DU SAXS POUR L'ANALYSE DU KIP1200 AVANT ET APRES ADSORPTION DE LA CIP..... 161

TABLEAU 35 : PARAMETRES DU SAXS POUR L'ANALYSE DE L'ACF10 AVANT ET APRES ADSORPTION DE LA CIP..... 163

## Chapitre 5 : Procédé hybride couplant adsorption et photocatalyse

TABLEAU 36 : MODELISATION PAR LE PSEUDO-SECOND ORDRE DE LA PREMIERE PHASE D'ADSORPTION DE LA CIP ..... 172

TABLEAU 37 : RECAPITULATIF DES RESULTATS DE CHROMATOGRAPHIE IONIQUE POUR LE PROCEDE HYBRIDE ADSORPTION/PHOTOLYSE ..... 176

TABLEAU 38 : PARAMETRES DE MODELISATION DES ANALYSES SAXS DES ACF POUR LE COUPLAGE ADSORPTION/PHOTOLYSE ..... 178

TABLEAU 39 : COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES DES ACF AVEC ET SANS DEPOT DE $TiO_2$ ..... 179

TABLEAU 40 : DETERMINATION DES PRODUITS DE TRANSFORMATION ALIPHATIQUES POUR LES DIFFERENTS COUPLAGES ET ADSORBANTS ..... 184

TABLEAU 41 : PARAMETRES DE MODELISATION DES COURBES SAXS DU KIP1200 SUIVANT 3 CONFIGURATIONS ..... 187

TABLEAU 42 : PARAMETRE DE MODELISATION DES SIGNAUX DE SAXS DU KIP1200-$TiO_2$ AVANT ET APRES TRAITEMENT ..... 189

## Annexes

TABLEAU 43 : CLASSEMENT DES DIFFERENTS MICROPOLLUANTS SUIVANT LEURS TOXICITES (BRIAND, ET AL., 2018) (HAP : HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES ; PCB : POLYCHLOROBIPHENYLES ; PBDE : ETHERS DE BIPHENYLES POLYBROMES, OU POLYBROMODIPHENYLETHER) ..... 205

TABLEAU 44 : NORMES DE REJETS GLOBAUX ..... 205

TABLEAU 45 : NORMES DE REJETS DE GRANDES CATEGORIES DE MICROPOLLUANTS ..... 206

TABLEAU 46 : DIFFERENTS MODELES POUR LES ISOTHERMES D'ADSORPTION ..... 207

TABLEAU 47 : COMPARAISON DES CINETIQUES D'ADSORPTION DE LA CIP DANS UN FLACON ET LE PHOTO-REACTEUR ..... 211

# Nomenclature

## Abréviations

ACF : Activated carbon fiber (Fibre de charbon actif)

AFM : Microscopie à Force Atomique

BRM : Bioréacteur à membrane

CI : Chromatographie ionique

CIP : Ciprofloxacine

CIRIMAT : Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux

COT : Carbon organique total

DBO : Demande biologique en oxygène

DCO : Demande chimique en oxygène

DRX : Diffractométrie de rayons X

GAC : Charbon actif en grains

HPLC : Chromatographie phase liquide haute performance

HPLC-MS : Chromatographie phase liquide haute performance couplée à un spectrophotomètre de masse

ICP : Spectrométrie à plasma à couplage inductif

KOH : Hydroxyle de potassium

LGC : Laboratoire de Génie Chimique

MBBR: Moving bed biofilm reactor

MEB : Microscopie électronique à balayage

MOCVD: Metalorganic chemical vapor deposition

P25 : Poudre commerciale de $TiO_2$

PAC : Poudre de charbon actif

PAN : Poly-acrylonitrine

PTs : Produits de transformation

PTA : Produits de transformation aromatique

POA : Procédé d'oxydation avancée

PSTY : Power space time yield

PZC : Point de charge nulle

ROS : Reactive oxygen species

SAXS : Diffusion des rayons X aux petits angles

SIE : Source ionisation electrospray

SRR : Specific removal rate

STY : Space time yield

STEP : Station d'épuration

TA : Titre Alcalimétrique

TAC : Titre Alcalimétrique Complet

TTIP : Tétraisopropoxyde de titane

VOC (COV) : Volatile organic compounds (composés organiques volatiles)

# Lettres latines

A : facteur d'échelle

Al : allongement

a : aire de l'interface solide/liquide

B : facteur d'échelle

b : constante d'équilibre de Langmuir

C : Concentration en micropolluant ($mg.L^{-1}$)

$C_0$ : concentration initiale en ciprofloxacine ($mg.L^{-1}$)

$C_N$ : Concentration en inhibiteur ($mg.L^{-1}$)

$C_{ROS}$ : Concentration en ROS ($mg.L^{-1}$)

D : diffusibilité de l'adsorbat

d : distance entre pore (nm)

$d_{int}$ = distance interréticulaire (m)

$d_p$ : diamètre moyen de pore (nm)

E : module de Young (MPa)

e : épaisseur (cm)

$e^-$ : électron libre

$E_g$ : Energie de bande interdite (eV)

F : paramètre à calculer du modèle d'Ateia

$F_M$ : Force (N)

G : constante d'adsorption du gaz utilisé

H : largeur du pore (nm)

$h^+$ : trou

I : Irradiance ($mW.cm^{-2}$)

k : constante cinétique d'adsorption (souvent couplée avec celle de la désorption si aucun paramètre de désorption est présent dans l'équation)

$k_1$ : constante cinétique d'adsorption du modèle du pseudo-premier ordre ($s^{-1}$)

$k_2$ : constante cinétique d'adsorption du modèle du pseudo-second ordre ($g.mg^{-1}.s^{-1}$)

$k_{app}$ : constante cinétique apparente ($s^{-1}$)

$K_{ad}$ : constante d'adsorption de Langmuir du micropolluant ($L.mg^{-1}$)

$k_f$ : coefficient de transfert de masse par diffusion externe

$k_{id}$ : Coefficient de diffusion intra particulaire ($mg.g^{-1}.min^{-0,5}$)

$K_N$ : constante d'adsorption de Langmuir des inhibiteurs ($L.mg^{-1}$)

$k_N$ : constante cinétique de dégradation des inhibiteurs ($mg.L^{-1}.s^{-1}$)

$k_{photolysis}$ : constante cinétique de photolyse du micropolluant ($s^{-1}$)

$k_r$ : constante cinétique de dégradation du micropolluant (mg.L-1.$s^{-1}$)

l : longueur du chemin optique de la lumière entrante

m : masse (g)

Na : nombre d'Avogadro

n : ordre de la réaction ou constante du modèle

P : exposant loi puissance

$P_W$ : Puissance de la lampe (kW)

PROS : production d'espèces oxygénée réactives

p : pression d'équilibre (Pa)

$p_0$ : pression de vapeur de N2 à la température d'adsorption (Pa)

$Q_v$ : débit volumique ($mL.min^{-1}$)

q : quantité adsorbée ($mg_{adsorbat}.g_{adsorbant}^{-1}$)

$q_{eq}$ : quantité adsorbée à l'équilibre ($mg_{adsorbat}.g_{adsorbant}^{-1}$)

$q_m$ : quantité adsorbée maximale ($mg_{adsorbat}.g_{adsorbant}^{-1}$)

R : ratio entre la surface de l'ACF et la surface de la plaque de verre

Ra : Rayon moléculaire (m)

Re : nombre de Reynold (-)

r : rayon de sphère / de pore (nm)

$r_R$ : vitesse de réaction ($mg.L^{-1}.s^{-1}$)

S : paramètre à calculer du modèle d'Ateia

$S_{BET}$ : Surface BET ($m^2/g$)

$S_s$ : aire spécifique de l'adsorbant ($m^2/g$)

S(q) : facteur de structure

t : temps (s)

T : température (°C)

T' : pourcentage d'intensité lumineuse transmise (%)

V : volume de solution (L)

$V_g$ : volume de gaz adsorbé ($m^3$)

$V_m$ : volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche d'adsorption ($m^3$)

$V_{mol}$ : volume molaire du gaz ($m^3.mol^{-1}$)

$V_p$ : volume de pore ($m^3$)

$V_R$ : Volume du réacteur (L)

$V_{réaction}$ : Volume réactionnel (L)

$V_S$ = volume de sphère ($m^3$)

# Lettres grecques

β : constante de désorption

γ : ordre de diffraction

θ : taux de recouvrement

$\theta_X$ : angle dévié des rayons X

λ : longueur d'onde (nm)

μ : coefficient d'adsorption du matériau (Pa.s)

hν : irradiation - photon

$\rho_S$ : densité de solvant ($Å^{-3}$)

$\rho_0$ : densité de l'échantillon ($Å^{-3}$)

σ : contrainte de la déformation (MPa)

$\sigma_{N2}$ : aire encombrement d'une molécule de $N_2$ ($nm^2$)

τ : temps de passage (s)

φ : pourcentage de fraction volumique (%)

ω : constante d'adsorption

## Résumé :

Aujourd'hui, la présence de molécules toxiques dans les cours d'eau et le sous-sol entraîne des conséquences néfastes pour l'environnement. En effet, même à faible concentration, les expositions à long terme et les effets de mélange impliquent des risques pour la santé humaine. La persistance de ces polluants peut s'expliquer par l'inefficacité des méthodes conventionnelles de traitement des eaux industrielles. Les traitements biologiques classiques n'éliminent pas ces molécules, un traitement tertiaire final est donc nécessaire. Actuellement, les procédés d'oxydation avancée (photocatalyse, ozonation, Fenton $H_2O_2/Fe^{2+}$, $O_3$/UV ou $O_3/H_2O_2$…) suscitent un grand intérêt. Parmi ces techniques, la photocatalyse consiste à utiliser un photocatalyseur sous irradiation UV pour oxyder les polluants présents dans l'eau. La plupart des études ont été réalisées avec de la poudre de $TiO_2$, mais son principal inconvénient est le coût élevé de la filtration finale. Pour éviter cette opération, le catalyseur peut être déposé sur un matériau tel que le verre, le métal, les adsorbants... Un adsorbant tel que le charbon actif (CA) semble être un bon candidat pour ce procédé. En effet, le polluant peut être éliminé de l'eau, concentré à proximité du catalyseur et dégradé par photocatalyse. Malheureusement, l'irradiation des CA granulaires n'est pas facile et les fibres de charbon actif (ACF) se présentent comme une solution alternative pertinente : les ACF ont une surface spécifique élevée qui convient à l'adsorption et une forme adéquate pour l'irradiation UV. Dans cette thèse, la molécule cible choisie est la Ciprofloxacine (antibiotique) et le catalyseur $TiO_2$ a été déposé sur un support en utilisant la technique de dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un précurseur organométallique (MOCVD). Dans un premier temps, une étude cinétique de l'oxydation photocatalytique utilisant le verre comme support a été conduite pour montrer l'activité photocatalytique du dépôt sous irradiation UV de LED (365 nm). Ensuite, plusieurs ACF ont été comparées en termes de propriétés physiques et de cinétiques d'adsorption afin de sélectionner la plus adéquate. Enfin, un processus séquentiel impliquant l'adsorption sans UV et la photocatalyse sous UV a été mis en œuvre en utilisant ce matériau composite avec une analyse complète des phases liquide (HPLC-MS, COT…) et solide (BET, SAXS…).

## Abstract:

Nowadays, the presence of toxic molecules in waterways and underground involves harmful consequences for the environment. Indeed, even if their concentrations are low, long-term exposures and mixture effects imply human health hazards. The persistence of these pollutants can be explained by the inefficiency of conventional industrial water treatment methods. Classic biological treatments do not eliminate these molecules, a final tertiary treatment is therefore necessary. Currently there is a great deal of interest in Advanced Oxidation Processes (photocatalysis, ozonation, Fenton $H_2O_2/Fe^{2+}$, $O_3$/UV or $O_3/H_2O_2$…) Among these techniques, the photocatalysis consists in using a photocatalyst under UV irradiation to oxidize pollutants present in water. Most of studies have been implemented with $TiO_2$ powder but its principal drawback is the expensive final filtration. To prevent this operation, the catalyst can be deposited on a material such as glass, steel, adsorbent... Adsorbent such as activated carbon (AC) appears to be a good candidate. Indeed, the pollutant can be eliminated from the water, concentrated near the catalyst and degraded by photocatalysis. Unfortunately, irradiation of granular AC is not easy and activated carbon fibers (ACFs) seems to be a solution: ACFs have high specific area which is suitable for adsorption and an adequate shape for UV irradiation. In this thesis, the target molecule selected is Ciprofloxacin (antibiotic) and the $TiO_2$ catalyst was deposited on support using Metalorganic Chemical Vapor Deposition technique (MOCVD). First, a kinetic study of photocatalytic oxidation using glass as support was investigated to show the photocatalytic activity of the deposit under UV LEDs irradiation (365 nm). Then, several ACFs were screened: adsorption kinetic rate and physical properties were compared to select the best support. Finally, a sequential process involving adsorption without UV and photocatalysis under UV was implemented using this composite material with a complete analysis of liquid phase (HPLC-MS, COT…) and solid phase (BET, SAXS…).

# INTRODUCTION GENERALE

# Introduction générale

Bien que l'eau soit une ressource importante sur Terre, sa pureté est essentielle à la consommation humaine. Au cours des dernières décennies, de nombreuses molécules toxiques telles que les micropolluants (comme les produits pharmaceutiques : antibiotiques, anti-inflammatoires, analgésiques) sont présentes dans les cours d'eau et dans le sous-sol, ce qui entraîne de graves conséquences pour l'environnement. Même si la concentration de ces micropolluants est très faible (allant du $ng.L^{-1}$ au $\mu g.L^{-1}$), l'activité anthropique induit une augmentation régulière de leur présence dans les eaux naturelles. En raison de cette augmentation, les normes mondiales et européennes ont été abaissées afin de réduire les impacts environnementaux de ces micropolluants (MEEDDM, 2009).

Parmi tous les micropolluants, une des familles les plus persistantes sont les fluoroquinolones, telles que la ciprofloxacine (CIP). Ces molécules présentent un grand danger pour les écosystèmes en raison de leur bioaccumulation, qui entraîne des niveaux de toxicité élevés (Moreira Meireles, et al., 2018). Le traitement classique des eaux usées (c'est-à-dire la filtration, la décantation, les processus biologiques...) ne peut pas éliminer totalement ces molécules et des traitements supplémentaires sont donc nécessaires. Parmi ces techniques sont répertoriées : les procédés d'oxydation avancée (AOP), les procédés de séparations (adsorption, stripping…), les procédés biologiques (bio réacteur à membrane) et d'autres encore.

Les AOP semblent être adéquats car ils peuvent dégrader la molécule cible (González-Labrada, et al., 2020; Merle, et al., 2010) en composés inorganiques si la minéralisation est complète (production d'eau et de dioxyde de carbone) ou en produits de transformation inoffensifs (Andreozzi, et al., 1999). Les AOP sont en outre très efficaces grâce à la production d'oxydants chimiques puissants, principalement des radicaux hydroxyles ($OH^{\bullet}$), qui sont fortement réactifs en raison de leur potentiel d'oxydation élevé (Abha, et al., 2018; Jiménez, et al., 2019; Aboussaoud, et al., 2014). Parmi ces AOP, la photocatalyse est connue pour être une technique efficace pour dégrader les composés organiques tels que les fluoroquinolones sous irradiation UV (Paul, et al., 2010; Li, et al., 2018; Gomes, et al., 2017) et visible (Suwannaruang, et al., 2020; Karuppaiah, et al., 2019; Paul, et al., 2007). Cette réaction photochimique se produit en présence d'un catalyseur semi-conducteur à base d'oxyde métallique. Le dioxyde de titane ($TiO_2$) est le catalyseur le plus couramment utilisé en raison de son faible coût, de sa stabilité photochimique et de sa non-toxicité. Le principal inconvénient de l'utilisation du $TiO_2$ est la taille des particules : il s'agit généralement d'une poudre composée de nanoparticules,

dont on soupçonne une augmentation du risque d'inflammation intestinale chronique et de carcinogenèse (Bettini, et al., 2017). En raison de la très petite taille du catalyseur, une étape de filtration coûteuse est donc nécessaire après le traitement afin de séparer le catalyseur de l'eau. Pour éviter cette étape de séparation, une technique alternative consiste à utiliser des catalyseurs supportés sous forme de couche mince (Ahmad, et al., 2016).

Le choix d'un support de catalyseur tel que le charbon actif permet de coupler les deux procédés tertiaires pour l'élimination des micropolluants : photocatalyse et adsorption. Le principe de l'adsorption consiste à utiliser un matériau capable de capter les micropolluants et donc de les séparer de l'effluent traité. Les matériaux qui peuvent être utilisés sont : les charbons actifs , les zéolithes (Reungoat, et al., 2007), les nanotubes de carbone (Carabineiro, et al., 2012), les boues activées (Hong, et al., 2012), les matières végétales, etc… Les charbons actifs sont généralement les plus courants en raison de leur surface spécifique élevée et de leur grande porosité. Ils peuvent eux-mêmes être déclinés sous différentes formes : poudre, grains, fibres. Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé dans le domaine du traitement de l'eau car il est reconnu pour avoir un très bon rapport coût-efficacité, une excellente capacité d'adsorption souvent lié à sa grande surface spécifique (Cárdenas-López, et al., 2007 ; Pignon, et al., 2000). Les fibres de charbon actif (ACF), en raison de leur petite taille (entre 10 et 40 µm de diamètre), présentent un rapport volume de pore/surface bien meilleur que celui des autres adsorbants. En outre, les fibres sont pour la plupart des matériaux microporeux. Comme la dimension des micropolluants est généralement faible, l'utilisation de ce type d'adsorbant permet d'obtenir une cinétique rapide puisque le transfert interne est plus facilement réalisé (taille de l'adsorbat < taille des pores) (Hassan, et al., 2020). Les ACF ont prouvé leur efficacité pour plusieurs micropolluants tels que le bleu de méthylène (Wang, et al., 2020), le bisphénol (Li, et al., 2015) (Srivastava, et al., 2020), le diclofénac (Zhao, et al., 2020) ou la ciprofloxacine. En revanche l'inconvénient majeur de l'adsorption est le changement régulier de l'adsorbant lorsqu'il est saturé, pouvant rendre ainsi le procédé onéreux.

Le couplage des deux techniques permettrait donc, outre la dégradation des micropolluants, une possible régénération de l'adsorbant. En effet en synthétisant un revêtement de $TiO_2$ directement à la surface de l'adsorbant, les inconvénients majeurs des deux procédés de traitement sont susceptibles d'être gommés : plus de filtration post traitement pour récupérer le $TiO_2$ et une régénération possible de l'adsorbant augmentant sa durée d'utilisation. Alors que la littérature insiste sur l'efficacité de l'élimination des micropolluants par ce type de procédé couplé, peu de travaux tentent d'étudier cette régénération.

C'est dans ce cadre que s'inscrivent ces travaux de thèse : il s'agit d'étudier un procédé couplant adsorption et photocatalyse pour l'élimination de micropolluant dans les eaux usées, en utilisant des fibres de charbon actif revêtues d'un film mince de $TiO_2$. L'intérêt de ces travaux est de comprendre le couplage en suivant les cinétiques d'adsorption et de photocatalyse par l'analyse de la phase liquide (suivi de la molécule cible et de tous ses produits de transformation) et solide (caractérisation avant et après traitement).

Dans un premier chapitre, l'état de l'art des traitements de l'eau sera effectué, en détaillant plus particulièrement les avancées et verrous des procédés de photocatalyse et d'adsorption. Le second chapitre présentera les matériels et méthodes utilisés. Le troisième portera sur l'étude seule de l'activité photocatalytique d'un dépôt de $TiO_2$ réalisé sur un support de verre pyrex, en s'appuyant sur le suivi et la modélisation de la cinétique ainsi que sur l'identification des produits de transformation. Le quatrième chapitre détaillera la méthodologie et les critères de sélection de l'adsorbant à partir notamment de l'étude des cinétiques d'absorption des différents tissus de charbon actif criblés. Enfin, le dernier chapitre sera consacré à l'étude du procédé couplé. Ce chapitre a pour but de suivre la cinétique d'élimination de la molécule cible à la fois dans une matrice synthétique et une matrice réelle, de conclure quant à l'éventuelle minéralisation de l'effluent et enfin de mettre en évidence une possible régénération du matériau.

## Références

Abha, S., Javed, A. & S.J.S., F., 2018. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. *Environmental Research,* Volume 167, pp. 223-233.

Aboussaoud, W., Manero, M.-H., Pic, J.-S. & Debellefontaine, H., 2014. Combined Ozonation Using Alumino-Silica Materials for the Removal of 2,4-Dimethylphenol from Water. *Ozone: Science & Engineering,* 36(3), pp. 221-228.

Ahmad, R. et al., 2016. Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* Volume 4, pp. 4143-4164.

Alalm, M. G., Tawfik, A. & Ookawara, S., 2016. Enhancement of photocatalytic activity of $TiO_2$ by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* Volume 4, pp. 1929-1937.

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. & Marotta, R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today,* Volume 53, pp. 51-59.

Andriantsiferana, C., Mohamed, E. F. & Delmas, H., 2013. Photocatalytic degradation of an azo-dye on $TiO_2$/activated carbon composite material. *Environmental Technology,* pp. 1-9.

Bettini, S. et al., 2017. Food-grade $TiO_2$ impairs intestinal and systemic immune homeostasis, initiates preneoplastic lesions and promotes aberrant crypt development in the rat colon. *Scientific Reports*, 20 January, p. 40373.

Carabineiro, S. A. et al., 2012. Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin. *Catalysis Today,* 186(1), pp. 29-34.

Cárdenas-López, C., Camargo, G., Giraldo, L. & Moreno-Piraján, J., 2007. Design of an adsorbent employing activated carbon fiber to remove lead. *Eclética Química,* Volume 32, pp. 61-71.

Gomes, J. F. et al., 2017. Detoxification of parabens using UV-A enhanced by noble metals—$TiO_2$ supported catalysts. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 5(4), pp. 3065-3074.

González-Labrada, K. et al., 2020. Enhancement of ciprofloxacin degradation in aqueous system by heterogeneous catalytic ozonation. *Environmental Science and Pollution Research,* Volume 24, pp. 1246-1255.

Hassan, M. F. et al., 2020. Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications - A comparative review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* Volume 145, p. 104715.

Hong, Y. et al., 2012. Research of antibiotics adsorption by sludge activated carbon. *Environmental Science & Technology,* 35(2), pp. 154-158.

Jiménez, S. et al., 2019. Produced water treatment by advanced oxidation processes. *Science of the Total Environment,* Volume 666, pp. 12-21.

Karuppaiah, S. et al., 2019. Efficient photocatalytic degradation of ciprofloxacin and bisphenol A under visible light using Gd2WO6 loaded ZnO/bentonite nanocomposite. *Applied Surface Science,* Volume 481, pp. 1109-1119.

Li, S. & Hu, J., 2018. Transformation products formation of ciprofloxacin in UVA/LED and UVA/LED/$TiO_2$ systems: Impact of natural organic matter characteristics. *Water Research,* Volume 132, pp. 320-330.

Li, X. et al., 2015. Adsorption of ciprofloxacin, bisphenol and 2-chlorophenol on electrospun carbon nanofibers: In comparison with powder activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science,* Volume 447, pp. 120-127.

MEEDDM, 2009. *Recueil de textes sur l'assainissement,* s.l.: s.n.

Merle, T. et al., 2010. Influence of activated carbons on the kinetics and mechanisms of aromatic molecules ozonation. *Catalysis Today,* 151(1-2), pp. 166-172.

Moreira Meireles, A. et al., 2018. Ciprofloxacin degradation by first-, second-, and third-generation manganese porphyrins. *Journal of Hazardous Materials,* pp. 445-451.

Paul, T., Dodd, M. C. & Strathmann, T. J., 2010. Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: Transformation products and residual antibacterial activity. *Water Research,* 44(10), pp. 3121-3132.

Paul, T., Miller, P. L. & Strathmann, T. J., 2007. Visible-Light-Mediated $TiO_2$ Photocatalysis of Fluoroquinolone Antibacterial Agents. *Environmental Science & Technology,* 41(13), pp. 4720-4727.

Pignon, H., Brasquet, C. & Le Cloirec, P., 2000. Coupling ultrafiltration and adsorption onto activated carbon cloth: application to the treatment of highly coloured wastewaters. *Water Science & Technology,* 42(5-6), pp. 355-362.

Reungoat, J., Pic, J.-S., Manero, M.-H. & Debellefontaine, H., 2007. Adsorption of Nitrobenzene from Water onto High Silica Zeolites and Regeneration by Ozone. *Separation Science and Technology,* 42(7), pp. 1447-1463.

Sivagami, K., Sakthivel, K. & Nambi, I. M., 2018. Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* Volume 6, pp. 3656-3663.

Srivastava, A. et al., 2020. Effective elimination of endocrine disrupting bisphenol A and S from drinking water using phenolic resin-based activated carbon fiber: Adsorption, thermodynamic and kinetic studies. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management,* Volume 14, p. 100316.

Suwannaruang, T. et al., 2020. Visible light-induced degradation of antibiotic ciprofloxacin over Fe–N–$TiO_2$ mesoporous photocatalyst with anatase/rutile/brookite nanocrystal mixture. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* Volume 391, p. 112371.

Wang, D., Wang, Z., Zheng, X. & Tian, M., 2020. Activated carbon fiber derived from the seed hair fibers of Metaplexis japonica: Novel efficient adsorbent for methylene blue. *Industrial Crops and Products,* Volume 148, p. 112319.

Zhao, Y. et al., 2020. Simultaneous scavenging of persistent pharmaceuticals with different charges by activated carbon fiber from aqueous environment. *Chemosphere,* Volume 247, p. 125909.

# Chapitre 1 : Etat de l'art

# Chapitre 1 : Etat de l'art

Introduction ..... 12

1. Qualité de l'eau en sortie de station d'épuration ..... 12

1.1. Les contaminants qui suscitent de nouvelles préoccupations ..... 12

1.2. Les nouveaux traitements ..... 16

1.2.1. Traitements de l'eau – Station d'épuration ..... 16

1.2.2. Les nouveaux traitements – élimination des micropolluants ..... 18

1.3. Conclusion partielle sur les micropolluants et les performances des traitements ... 21

2. L'oxydation photocatalytique ou photocatalyse ..... 22

2.1. Définition ..... 22

2.2. Les photocatalyseurs ..... 23

2.2.1. Les semi-conducteurs classiques ..... 23

2.2.2. Les catalyseurs dopés ..... 25

2.3. Les modèles cinétiques ..... 25

2.4. Paramètres clés de la photocatalyse ..... 27

2.4.1. Le flux de photons ..... 27

2.4.2. La quantité de catalyseur ..... 27

2.4.3. La concentration initiale en micropolluant ..... 28

2.4.4. Oxygène dissous ..... 28

2.4.5. Conditions opératoires ..... 28

2.5. Dégradation de micropolluants par photocatalyse ..... 29

2.6. Les réacteurs photocatalytiques ..... 30

2.7. Conclusion sur la partie photocatalyse ..... 36

3. Les procédés d'adsorption sur charbon actif ..... 37

3.1. Généralités ..... 37

3.1.1. Définition de l'adsorption ..... 37

3.1.2. Isothermes d'adsorption ..... 38

3.1.3. Cinétiques d'adsorption ..... 40

3.1.4. Le Charbon actif ..... 43

3.1.5. Paramètres clés ..... 45

3.2. Fibres de charbon actifs ..... 47

3.2.1. Généralités ..... 47

3.2.2. Fabrication ..... 48

3.2.3. Utilisation ..... 52

3.3. Conclusion partielle sur la partie adsorption ..... 54

4. Un procédé hybride adsorption/photocatalyse : état de l'art actuel ..... 55

Conclusion de l'état de l'art ..... 58

Références ..... 59

# Introduction

Maintenir la qualité de l'eau dans le milieu naturel est un des enjeux majeurs de notre époque. En effet, la protection de l'écosystème repose sur la préservation des caractéristiques biologiques et physico-chimiques des différents types d'eau (de rivières, des océans, des eaux souterraines …). Malheureusement, l'activité humaine impacte fortement cet équilibre : de l'industrie à la simple utilisation de l'eau par les ménages, de très grandes quantités d'effluents chargés en polluants doivent être traitées par les stations d'épuration. Or, même si les traitements sont considérés comme performants, de nombreuses molécules aux toxicités avérées se retrouvent dans toutes les masses d'eau. Malgré des traitements physico-chimique et biologique en station d'épuration, des milliers de molécules ne sont pas complètement éliminées. Cette pollution insidieuse est à l'origine d'un dérèglement du fonctionnement de tous les organismes, de l'homme aux animaux. Les plus problématiques, appelées micropolluants, ont la particularité d'agir en tant que perturbateurs endocriniens (antibiotiques, pesticides, détergents, colorants …). Dans ce contexte, les pouvoir publics imposent des normes de rejets de plus en plus drastiques qui ne cessent d'évoluer obligeant les industriels et les traiteurs d'eau à innover pour traiter ces effluents. Ainsi, de nouvelles techniques sont en cours de développement afin de répondre à ces nouvelles exigences.

# 1. Qualité de l'eau en sortie de station d'épuration

## 1.1. Les contaminants qui suscitent de nouvelles préoccupations

Les contaminants récalcitrants aux traitements classiques, également appelés micropolluants, peuvent être classés selon leurs origines en trois grandes catégories (Briand, et al., 2018) :

- Les eaux provenant des activités humaines : domestiques, artisanales, trafic routier ou industrielles ;
- Les eaux résiduelles de pluies ou des nettoyages des chaussées (contact surfaces urbaines et eaux) ;
- Les eaux de contact avec les espaces urbains (entretiens des espaces verts, façades…).

Certaines molécules sont particulièrement surveillées en raison de l'impact qu'elles peuvent avoir sur notre écosystème. Leurs présences dans les eaux posent de multiples problèmes comme la dégradation de la santé humaine et animale mais aussi l'altération des cultures ou l'impossibilité de réutiliser les eaux collectées (Krzeminski, et al., 2019). A titre d'exemple, les dérivés de l'estradiol (ethinyl-estradiol, estriol ou estrone) ont beaucoup été étudiés. Ces

composés sont des dérivés de l'œstrogène utilisé pour les pilules contraceptives : même avec des concentrations faibles (<1 ng.L$^{-1}$), des impacts sur la fertilité ont été mis en évidence chez différentes espèces de poissons (Chocat, et al., 2014). En plus des problèmes de fertilité chez les animaux, des problèmes de santé chez l'homme et la femme ont également été constatés (cancer, pathologie de l'utérus, des ovaires…) (Mnif, et al., 2007).

Les différents micropolluants peuvent être répertoriés de manière classique en suivant leurs différentes toxicités comme le montre le Annexes

Tableau 43 en annexe. Mais si on s'intéresse plus particulièrement à l'impact des micropolluants sur le milieu naturel, l'indice $EC_{50}$ est un indicateur plus approprié. Cet indice est représentatif des dangers du micropolluant et sa valeur indique la toxicité relative par rapport à l'environnement aquatique. L'$EC_{50}$ est une valeur de concentration toxique impliquant des effets à 50% par rapport aux contrôles. Ainsi si l'$EC_{50}$ est inférieur à 1 mg.L$^{-1}$ alors la molécule est très toxique pour le milieu aquatique, si la valeur est comprise entre 1 et 10 mg.L$^{-1}$ alors elle est juste toxique, entre 10 et 100 mg.L$^{-1}$ elle est nocive et supérieur à 100 mg.L$^{-1}$ elle n'est pas classée (Cleuvers, 2003). La Figure 1 montre que pour 12 médicaments très courants, l'indice $EC_{50}$ dépasse la limite de nocivité, aucun de ces micropolluants n'est sans danger.

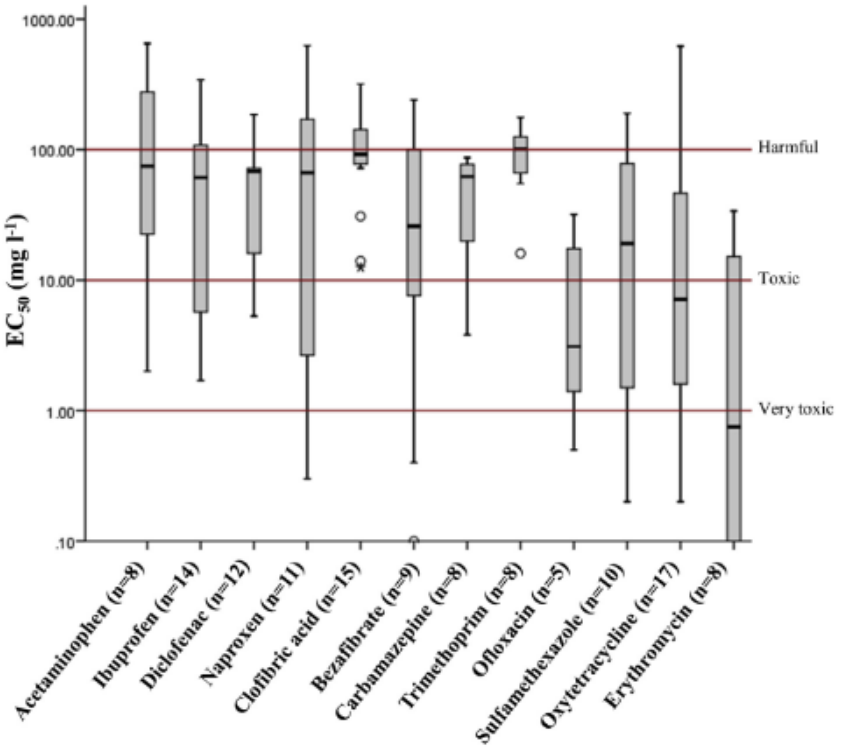



*Figure 1 : Indice d'écotoxicité de 12 micropolluants (Petrie, et al., 2015)*

*Tableau 1 : Etat de l'art sur la présence des micropolluants dans les eaux*

| Catégorie de micropolluant | Concentration en entrée de STEP ($ng.L^{-1}$) | Concentration en sortie de STEP ($ng.L^{-1}$) | Lieu de l'étude | Références | Concentration active* ($ng.L^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| Antibiotique | | | | | |
| Quinolone et fluoroquinolone | | | | | |
| - Ciprofloxacine | 15-3350 | 10 | France (rivière) | (Lévi, 2020) | 5000 |
| | | 120 | Europe, Colombie, Qatar | (Krzeminski, et al., 2019; Botero-Coy, et al., 2018; Al-Maadheed, et al., 2019; Morasch, et al., 2010) | |
| - Enrofloxacine | 3-100 | 2 - 40 | Europe | (Krzeminski, et al., 2019) | 14300 |
| Sulfonamidé | | | | | |
| - Sulfamethoxazole | 55-3100 | 71 - 860 | Europe, Colombie | (Lévi, 2020; Morasch, et al., 2010; Göbel, et al., 2007) | 26800 |
| Autres | | | | | |
| - Trimethoprim | 13 - 6000 | 68 - 520 | Europe, Colombie | (Krzeminski, et al., 2019; Morasch, et al., 2010; Leung, et al., 2012) | $1,1.10^{7}$ |
| Produits pharmaceutiques | | | | | |
| - Diclofenac | 50 – 4114 | 90 – 1680 | Europe | (Krzeminski, et al., 2019; Yu, et al., 2006; Clara, et al., 2005) | $7,5.10^{6}$ |
| | | 10 – 100 | France (rivière) | (Lévi, 2020) | $1,0.10^{8}$ |
| - Metformine | 4000 - 219000 | 500 – 26000 | Europe | (Krzeminski, et al., 2019; Oertel, et al., 2018) | |
| | | 100 – 10000 | France (rivière) | (Lévi, 2020) | $1,15.10^{7}$ |
| - Carbamazepine | 54 - 15780 | 90 – 1680 | Europe | (Krzeminski, et al., 2019; Clara, et al., 2005; Fernández-López, et al., 2016) | |
| - Paracétamol | | 10 – 100 | France (rivière) | (Lévi, 2020) | |
| Agent de traitement | | | | | |
| Biocide : Diuron | 5 – 10784 | 43 – 681 | Europe, Australie | (Gasperi, et al., 2013; Birch, et al., 2015; Launay, et al., 2016; Margot, et al., 2013) | 25000 |
| Pesticide : Carbendazime | 3 – 2821 | 68 - 681 | Europe, Australie | (Gasperi, et al., 2013) (Margot, et al., 2013) (Launay, et al., 2016) | |

** Concentration active : concentration maximale avant d'observer des effets nocifs irréversibles sur la faune et la flore.*

La dangerosité de ces molécules même à très faibles concentrations est largement démontrée. Or, elles sont systématiquement détectées dans les flux sortants de stations d'épuration (STEP) comme le montrent les données rassemblées dans le Tableau 1. Il apparait clairement que le contrôle et la maitrise de leur occurrence dans les effluents de sortie de STEP sont nécessaires pour préserver l'équilibre du milieu naturel. Malgré une concentration active non atteinte pour la plupart des produits pharmaceutiques (antibiotiques compris), l'objectif reste une élimination complète de ces molécules car tous les effets de ces micropolluants à long terme ne sont pas encore connus. De plus, il ne faut pas oublier que les métabolites et les produits de transformation formés suite aux traitements en station d'épuration sont aussi présents mais ne sont pas identifiés, leurs quantités ne sont pas mesurées et leurs impacts sur la santé ne sont pas toujours évalués.

Dans la législation européenne, la place faite à la surveillance des micropolluants est de plus en plus importante. En effet, en plus des normes dîtes globales (DBO, DCO, phosphore, azote…), (Tableau 44 en annexe p. 205), un grand nombre de molécules sont visées par la réglementation (Arrêté du 2 février 1998 – Articles 31 à 35 mis à jour le 24 août 2017 article 1). Une première liste est constituée de plusieurs dizaines de substances toxiques, bioaccumulables ou nocives dont les limites de concentration varient entre 0,05 et 5 mg/L (Tableau 45 en annexe p. 206). En complément, la législation impose le contrôle d'une liste de molécules appelées Normes de Qualité Environnementales composée en grande partie par des micropolluants (benzène, chloroalcanes, pesticides cyclodiènes, diuron, glyphosate…). Pour ces molécules, les seuils sont beaucoup plus faibles, voire à la limite de la détection dans certains cas (1000 fois plus faible en général). Tous les micropolluants ne sont pas encore directement visés par la législation, les médicaments en sont par exemple exempts, mais cette liste d'aujourd'hui 65 molécules évolue et de nouvelles molécules apparaissent régulièrement. Il est donc nécessaire de proposer de nouvelles techniques de traitements de l'eau afin d'atteindre de meilleures performances d'épuration.

Pour la suite de la synthèse bibliographique, une focalisation sur les micropolluants appartenant à la famille des produits pharmaceutiques sera réalisée. Bien que ce groupe de molécules soit actuellement peu visé par les normes de rejet (sauf dans le cas de la surveillance des rejets de l'industrie pharmaceutique), la présence de ces molécules dans les eaux de sortie de station d'épuration est préoccupante. En effet, l'origine de ces micropolluants est très diffuse car ces molécules sont rejetées principalement par les ménages, ce qui rend complexe une élimination à la source : il parait très difficile de réduire

leur présence dans les flux entrants dans les stations de traitement. Leur élimination ne pourra donc se faire qu'au niveau de la station elle-même en proposant des systèmes de traitement plus innovants que ceux classiquement proposés.

## 1.2. Les nouveaux traitements

### 1.2.1. Traitements de l'eau – Station d'épuration

Comme le montre le Tableau 1, bien que les taux d'abattement de ces micropolluants en station d'épuration soient élevés (entre 13 et 100% selon les composés comme l'atrazine, l'estriol, le triclosan…) et que les concentrations soient faibles (quelques $ng.L^{-1}$ à plusieurs $\mu g.L^{-1}$), il semble difficile de les éliminer complètement (Luo, et al., 2014).

En station d'épuration (Figure 2), s'enchainent classiquement quatre opérations : un pré-traitement afin d'éliminer les solides, les graisses et sables ; un traitement primaire ; un traitement secondaire ou biologique par boues activées pour éliminer la plupart de la matière organique (micropolluants compris) ; parfois un traitement tertiaire (chloration, ozonation, adsorption, filtration membranaire …).

Pour atteindre des performances plus poussées, il est possible d'optimiser le traitement biologique en le remplaçant par un traitement en bioréacteur à membrane (BRM) plus performant (González-Hernández, et al., 2019). Ce procédé intègre la biodégradation des contaminants par boues activées et une séparation directe solide-liquide à l'aide d'une filtration membranaire (Krzeminski, et al., 2019). L'intérêt de cette technique est qu'elle permet d'utiliser une plus grande quantité de matière en suspension (8 – 12 $g.L^{-1}$ pour les BRM contre 2-3 $g.L^{-1}$ pour les boues activées) (Melin, et al., 2006).

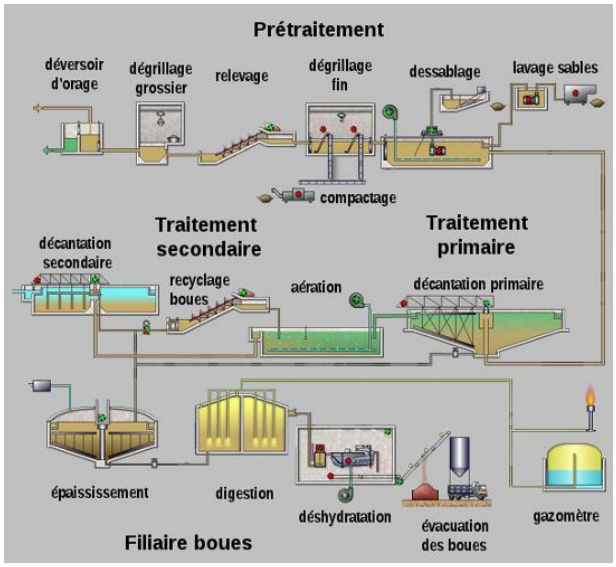



*Figure 2 : Schématisation d'une station d'épuration (De Laat, 2018)*

Toujours dans l'optique d'améliorer le traitement biologique, une autre technique très utilisée est le réacteur à biofilm à lit mobile (MBBR – Moving Bed Biofilm Reactor). Cette technologie repose sur la mise en suspension d'un biofilm. Les MBBR offrent les avantages des réacteurs à biofilm tout en étant aussi robustes que les traitements de boues activées (Escolà Casas, et al., 2015).

Ces traitements biologiques répondent aux normes européennes et françaises en termes de rejet. Cependant, certaines études montrent que l'élimination des traces de micropolluants organiques dépendent majoritairement de leurs propriétés physicochimiques et de facteurs spécifiques aux procédés (temps de rétention des boues, temps de rétention hydraulique, paramètres environnementaux : température, taux de précipitations, rayonnement solaire…) (Vieno, et al., 2005).

Ces différentes techniques ont leurs avantages (pas de pré-traitement et utilisation simple pour les BRM, faible énergie nécessaire pour les boues activées, faibles productions de déchets pour les MBBR…) mais aussi leurs inconvénients (coût important d'utilisation pour les BRM, faible flexibilité pour les boues activées, maintenance importante pour les MBBR). Cependant l'ensemble de ces techniques permet d'abattre les concentrations des différents groupes de micropolluants de façon significative (parfois même jusqu'à 100%). En raison de la matrice qui est souvent très complexe, les efficacités sont parfois moins bonnes (Krzeminski, et al., 2019).

Afin d'atteindre de meilleures performances, la voie la plus utilisée en traitement tertiaire est l'adsorption sur charbon actif. L'adsorption est actuellement le procédé le plus efficace et le plus économique (Qu J., 2008) et des taux d'élimination proches de 99% peuvent être atteints (Gupa V.K. & Ali I., 2013). Le principal inconvénient de ce procédé est que la pollution est déplacée et les molécules ne sont pas dégradées. Ainsi elles restent fixées sur le support, il est donc nécessaire de régénérer sur place l'adsorbant (souvent étape très difficile et parfois presque impossible) ou de le changer régulièrement. Les procédés d'adsorption seront beaucoup plus détaillés dans la troisième partie de ce chapitre (p. 37).

Dans la littérature, de nombreuses techniques plus innovantes sont proposées en traitement tertiaire afin d'éliminer les dernières traces de ces micropolluants, on retrouve principalement des procédés mettant en œuvre des réactions chimiques ou des procédés de filtration membranaire.

### 1.2.2. Les nouveaux traitements – élimination des micropolluants

#### *1.2.2.1. Procédés d'oxydation avancée*

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés dans lesquels interviennent des réactions d'oxydo-réduction multiples et le mode d'action est souvent résumé à la formation de radicaux très réactifs tels que le radical hydroxyle ($OH^{\bullet}$). L'attaque de ces radicaux permet en théorie la minéralisation du milieu, c'est-à-dire la transformation des micropolluants en molécules d'eau et de dioxyde de carbone. De ce point de vue, les POA sont considérés comme des méthodes respectueuses de l'environnement (Brillas, 2020). Les radicaux hydroxyles sont les plus courants et les plus largement mis en avant en raison de leur potentiel d'oxydation ($E°(OH^{\bullet}/H_2O)$ = 2,8 V) qui est juste en dessous de celui du fluor (Brillas, et al., 2009; Ghatak, 2014). Les radicaux sulfate ($SO_4^{\bullet-}$) peuvent également être produits lors des POA, ceux-ci sont plus efficaces que les radicaux hydroxyles en raison de leur durée de vie plus importante (30-40 µs contre 20 ns pour les hydroxyles) (Nidheesh & Rajan, 2016).

Les procédés d'oxydation avancée regroupent de nombreux procédés différents : les réactions de Fenton, l'oxydation anodique, l'électro-Fenton, la photocatalyse, la photo-Fenton, l'ozonation catalytique ou couplée aux UV ou $H_2O_2$, les réactions de sonochimie…. Le Tableau 2 rassemble les conditions de mise en œuvre de ces techniques ainsi que les réactions qui se produisent.

Les POA ont largement été étudiés, leurs excellentes capacités à éliminer et dégrader les micropolluants ont été mises en évidence par de nombreux auteurs. L'ozonation peut s'effectuer sous deux principales voies : la voie directe (attaque directe de l'ozone moléculaire) et la voie indirecte (décomposition de l'ozone dans l'eau pour la formation de radicaux favorisée en milieu basique). L'ozonation peut être considérée comme une POA à part entière en présence d'UV, d'$H_2O_2$ ou d'un catalyseur (ozonation catalytique en condition normal de pH). Les performances de l'ozonation catalytique sont particulièrement intéressantes pour éliminer les micropolluants : 100% de d'élimination pour le 2-4 diméthylphénol (Aboussaoud, et al., 2014), 100% pour la ciprofloxacine (González-Labrada, et al., 2018) ou encore jusqu'à 90% pour l'ibuprofène, l'atrazine ou même l'iopromode (Westerhoff, et al., 2005). De même pour la photocatalyse, d'excellents résultats de dégradation ont été obtenus, tant en phase gaz (Maudhuit, et al., 2011; Batault, et al., 2017) qu'en phase liquide sur la CIP (Li & Hu, 2018), la tylosine (Pereira, et al., 2012) ou le triazole (Lhomme, et al., 2007).

*Tableau 2 : Principales caractéristiques des différents POA (Syam Babu, et al., 2019)*

| Procédé d'oxydation avancée | Description | Réactions principales | Améliorations récentes du procédé |
|---|---|---|---|
| Fenton | Procédé générant les radicaux hydroxyles par la réaction à pH acide (3) entre les ions de fer et le peroxyde d'hydrogène. | Réaction de Fenton :<br>$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\bullet$<br>Régénération des ions de fer :<br>$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^\bullet$ | Réaction hétérogène en utilisant un catalyseur solide à la place d'une solution d'ion de fer ; Réaction effectuée et efficace à pH neutre ; Autres métaux que les ions de fer ; Procédé en réacteur lit fluidisé. |
| Oxydation anodique | L'eau est oxydée par une anode présentant une forte surtension générant une forte évolution de l'oxygène nécessaire à la formation de radicaux hydroxyles. | L'oxydation de l'eau à l'anode (A) :<br>$A + H_2O \rightarrow A(OH^\bullet) + H^+ + e^-$ | Matériaux de l'anode : diamants dopés au bore et platine ; Substrats adéquats sont ajoutés pour améliorer les performances du procédé |
| Electro-Fenton | Même principe que la réaction de Fenton à l'exception que le peroxyde d'hydrogène est généré dans un milieu électrolytique en fournissant de l'oxygène à la surface de la cathode en condition acide. | Génération in-situ de $H_2O_2$ :<br>$O_2 + 2H^+ + 2^{e-} \rightarrow H_2O_2$<br>Régénération des ions de fer (réduction cathodique) :<br>$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ | Procédé hétérogène développé ; Procédé de peroxycoagulation : du fer ou de l'acier inoxydable sont utilisés pour l'anode. |
| Photocatalyse | Les radicaux hydroxyles sont générés par la réaction de surface entre l'action directe d'une lumière UV et un catalyseur semiconducteur ($TiO_2$, ZnO ou ZnS). | Réaction d'excitation du catalyseur (S) :<br>$S + h\nu \rightarrow S(e^- + h^+)$<br>Autres réactions :<br>$S(h^+) + H_2O \rightarrow H^+ + OH^\bullet$ / $S(e^-) + O_2 \rightarrow O_2^{-\bullet}$<br>$O_2^{-\bullet} + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$ / $HO_2^\bullet + S(e^-) + H^+ \rightarrow H_2O_2$<br>$H_2O_2 + S(e^-) \rightarrow OH^- + OH^\bullet$ | Afin de limiter au maximum les recombinaisons entre les trous ($h^+$) et électrons libres ($e^-$) le semiconducteur est supporté (sur graphène, verre, acier…). |
| Photo-Fenton | Combinaison entre la photolyse et les réactions de Fenton. Les radicaux hydroxyles sont à la fois produits par la réaction de Fenton et la dégradation directe du peroxyde d'hydrogène par la lumière UV. | Réaction de photolyse :<br>$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ OH^\bullet$ ($\lambda < 300$ nm)<br>Régénération des ions de fer :<br>$Fe(OH)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + OH^\bullet$ ($\lambda < 450$ nm) | Procédé hétérogène de photo-Fenton ; Procédé solaire de photo-Fenton ; Ferrioxalate peut être utilisé afin d'accélérer les vitesses de réaction. |
| Ozonation | Attaque de l'ozone et/ou par les $OH^\bullet$ (décomposition de l'ozone). A pH acide, la formation de radicaux est moindre. Cela peut être corrigé par l'ozonation catalytique (capable de décomposer l'ozone même à pH acide). | Ozonation catalytique (exemple) :<br>$Fe^{2+} + O_3 + H_2O \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\bullet + O_2$ | Procédé hétérogène d'oxydation catalytique ; Ozonation photocatalytique ; Ozone/$H_2O_2$ ; Procédé electroperoxone : combinaison entre l'ozonation et l'electro-Fenton. |

Pour atteindre des meilleures performances, les POA peuvent être couplés avec de l'adsorption. Le principal inconvénient de l'adsorption est que les molécules ne sont pas dégradées. L'objectif dans ce type de couplage est d'associer une technique d'oxydation pour dégrader in situ ces molécules et ainsi régénérer l'adsorbant, ces procédés hybrides peuvent être mis en œuvre soit en séquentiel soit en simultané. Tous les couplages sont possibles et plusieurs ont été testés avec succès au sein du Laboratoire de Génie Chimique comme par exemple le couplage adsorption sur charbon actif et photocatalyse (Mohamed, 2011), adsorption sur zéolithe et procédé Fenton (Velichkova, 2014) ou adsorption et ozonation catalytique (Gonzalez Labrada, 2018; Konan, 2019). Le couplage adsorption sur charbon actif et photocatalyse sera détaillé dans la partie 4 de ce chapitre.

#### *1.2.2.2. Traitement par nanotechnologies et procédé d'osmose inverse*

L'osmose inverse est un procédé de traitement de l'eau qui permet d'éliminer les contaminants de l'eau en utilisant la pression pour forcer les molécules d'eau à passer à travers une membrane semi-perméable. La pression effectuée peut-être la résultante d'un équilibre entre un milieu non contaminé (non chargé en micropolluants) et un milieu chargé en micropolluants. Au cours de ce processus, les contaminants sont filtrés et évacués, laissant une eau potable. Le principal inconvénient de ces procédés est que leur rendement est limité.

#### *1.2.2.3. Comparaison des différents procédés tertiaires*

Khan, et al (2020) ont réalisé une étude sur les familles de micropolluants suivantes : antibiotiques, antidépresseurs, analgésiques, régulateurs lipidiques, produits de contraste pour rayon X et les désinfectants (Tableau 3). Quelle que soit la famille de micropolluants étudiée, les procédés d'adsorption permettent l'élimination au minimum de 70% atteignant même parfois des efficacités proches de 100%. Les POA et le traitement UV présentent des efficacités de traitement semblables au traitement par adsorption avec des efficacités parfois plus faibles (jusqu'à 20%) mais permettent tout de même un spectre très large d'utilisation. En ce qui concerne les autres traitements, des efficacités beaucoup plus faibles sont atteintes. Les efficacités maximales des réacteurs à lit fluidisé et biofilm n'atteignent qu'au maximum 65% d'élimination des micropolluants étudiés et entre 40 et 70% pour les procédés de coagulation et floculation. Cette comparaison montre que trois procédés semblent être les plus efficaces pour l'élimination de micropolluants : l'adsorption sur charbon actif, les POA et l'utilisation directe de lumière UV.

*Tableau 3 : Comparaison des différents traitements de l'eau pour l'élimination de produits pharmaceutiques (Khan, et al., 2020)*

| Serial No. | Treatment Technology | Antibiotics (removal in%) | Antidepressants (removal in%) | Analgesics (removal in%) | Lipid regulator (removal in%) | X-ray contrast media (removal in%) | Disinfectants (removal in%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | Packed activate carbon | 70–90 | 70–90 | >90 | 70–90 | 70–90 | >90 |
| 2. | Advanced oxidation process | 20–90 | 20–90 | 20–90 | – | 70–90 | >90 |
| 3. | UV | 40–90 | 40–90 | 70–90 | >90 | 20–90 | 40–90 |
| 4. | $ClO_2$ disinfection | >20 | 20–70 | 20–70 | 20–70 | 20–70 | >20 |
| 5. | Coagulation/Flocculation | <20 | <20-70 | <20 | <20 | >20-40 | >20-40 |
| 6. | Membrane bio reactor | 75–90 | 55–60 | 55–70 | 75–90 | 75–80 | 45–60 |
| 7. | Moving bed biofilm reactor | 45–60 | 40–55 | 45–60 | 45–60 | 45–65 | 45–65 |

## 1.3. Conclusion partielle sur les micropolluants et les performances des traitements

Cette première synthèse bibliographique nous a permis de faire le bilan des micropolluants partiellement éliminés par les stations d'épuration classiques. Certains font déjà l'objet d'une règlementation et d'autres sont en devenir car très présents dans les effluents de sortie. De nombreuses études sont actuellement conduites sur des techniques alternatives à l'adsorption sur charbon actif afin d'éliminer les dernières traces des micropolluants. Ces travaux montrent que certains POA affichent d'excellentes performances dont la photocatalyse. Il ressort que l'adsorption reste une technique très efficace mais elle présente l'inconvénient de ne pas détruire les molécules retenues à la surface de l'adsorbant. Par contre, associée à un POA, de nombreuses études montrent que le couplage donne de très bons résultats. Dans la suite de cet état de l'art, seront donc abordés la photocatalyse et l'adsorption ainsi que les procédés hybrides couplant ces deux techniques.

# 2. L'oxydation photocatalytique ou photocatalyse

## 2.1. Définition

La photocatalyse hétérogène est une technique d'oxydation avancée au cours de laquelle un semi-conducteur solide jouant le rôle de photocatalyseur est excité à l'aide d'un rayonnement lumineux. La photocatalyse peut être décrite comme la succession de cinq étapes (Herrman J.-M., 1999) :

1. Diffusion/transfert des micropolluants (réactifs) de la phase à traiter vers la surface du semi-conducteur ;
2. Adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur ;
3. Photo-réaction à la surface du semi-conducteur ;
4. Désorption des composés produits lors de la réaction (intermédiaires ou finaux) ;
5. Diffusion/transfert des nouveaux composés de la surface du catalyseur vers la phase traitée.

Les étapes de réactions de photocatalyse ont été proposées par différents auteurs (Hoffmann M.R., et al., 1995; De Lasa H., et al., 2005). Pour que la réaction ait lieu, le photocatalyseur doit être irradié par un faisceau de photons dont l'énergie est supérieure à la valeur de la bande interdite du catalyseur ($h\nu > E_g$). Lorsque cette condition est vérifiée, un électron passe alors de sa bande de valence à sa bande de conduction créant un site d'oxydation (trou $h^+$) et un site de réduction (électron $e^-$) : c'est ce qu'on appelle la formation de paires électron/trou à l'origine des réactions d'oxydo-réduction en surface du semi-conducteur.

$$Photoréacteur \xrightarrow{h\nu} (e^-; h^+) \qquad (R.1)$$

Par l'activation du photocatalyseur, un enchainement de réactions d'oxydation et de réduction peut avoir lieu. La première est la formation des radicaux hydroxyles $OH^\bullet$ qui sont une des espèces particulièrement oxydantes. En effet, les radicaux hydroxyles ont un potentiel d'oxydation de 2,8 V/ENH comparé à 3,03 pour le fluor ou 2,42 pour l'oxygène atomique (Schwarz H. A. & Dodson R. W., 1984). Il y a deux manières de former ces radicaux : soit par la réaction d'un trou $h^+$ sur l'eau, soit sur l'ion $OH^-$. De plus, ces sites d'oxydation peuvent également réagir avec les produits organiques (R) formant des radicaux organiques. En ce qui concerne les sites de réduction, ils peuvent réagir avec l'oxygène dissous dans l'eau allant jusqu'à la formation du radical hydropéroxyle ($HO_2^\bullet$), souvent représenté sous la forme $O_2^{-\bullet}$.

$$h^+ + H_2O_{ads} \rightarrow OH^\bullet + H^+ \quad (R.2)$$

$$h^+ + OH^- \rightarrow OH^\bullet \quad (R.3)$$

$$h^+ + R_{ads} \rightarrow R^{\bullet +}_{ads} \quad (R.4)$$

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad (R.5)$$

$$O_2^{\bullet -} \overset{H^+}{\leftrightarrow} HO_2^\bullet \quad (R.6)$$

$$O_2^{\bullet -} + e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (R.7)$$

Pour obtenir de bonnes performances, la présence d'oxygène est indispensable puisqu'il joue le rôle de piégeur d'électrons, ce qui limite la recombinaison de paires électron-trou.

## 2.2. Les photocatalyseurs

### 2.2.1. Les semi-conducteurs classiques

Les réactions de photocatalyse se produisent en présence d'un catalyseur semi-conducteur à base d'oxyde métallique. Il en existe une multitude : suivant le catalyseur choisi, l'énergie nécessaire à l'activation du catalyseur sera différente. Le Tableau 4 regroupe les différentes énergies de bande interdite et les longueurs d'onde d'activation de ces semi-conducteurs.

*Tableau 4 : Comparaison des semi-conducteurs pour l'activation photocatalytique (Malato, 1999)*

| Semi-conducteur | Energie de bande interdite (eV) – $E_g = hc/\lambda$ | Longueur d'onde $\lambda$ (nm) |
|---|---|---|
| GaAs | 1,4 | 887 |
| CdSe | 1,7 | 730 |
| CdO | 2,1 | 590 |
| $Fe_2O_3$ | 2,2 | 565 |
| GaP | 2,3 | 540 |
| CdS | 2,5 | 497 |
| $WO_3$ | 2,8 | 443 |
| $TiO_2$ | 3,2 | 390 |
| ZnO | 3,2 | 390 |
| $BaTiO_3$ | 3,3 | 375 |
| $SrTiO_3$ | 3,4 | 365 |
| ZnS | 3,7 | 336 |
| $SnO_2$ | 3,9 | 318 |

Un semi-conducteur de faible énergie de bande interdite pourra alors être activé avec des longueurs d'onde appartenant au domaine du visible (400-800 nm). Son activation sera donc plus facile et même possible avec de la lumière solaire directe.

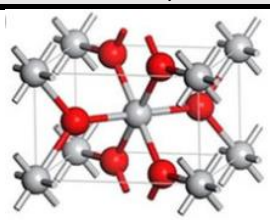
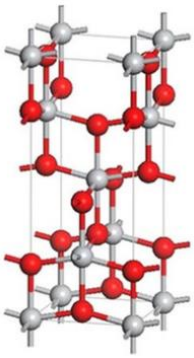
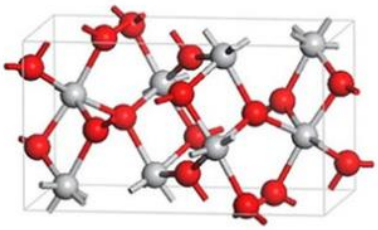
Différents photo-catalyseurs peuvent être utilisés comme : $TiO_2$, ZnO, ZnS, $WO_3$, GaP, $Fe_2O_3$ et CdS. Généralement la photocatalyse est réalisée en présence de dioxyde de titane, sous irradiation UV ($\lambda < 385$ nm) (Matthews, 1986). Le $TiO_2$ est en effet un semi-conducteur stable,

chimiquement non-toxique, de faible coût et permet d'avoir une bonne efficacité alors que d'autres comme le GaP et CdS sont plus réactifs, notamment dans le domaine du visible, mais sont instables durant l'oxydation photocatalytique.

En outre, la surface spécifique et les structures cristallines du $TiO_2$ déterminent son efficacité photocatalytique (Dewil, et al., 2017) (Li Y., et al., 2006).

Le dioxyde de titane peut être présent sous onze formes différentes. Cependant trois formes prédominantes sont stables à température et pression ambiantes : la phase cristalline rutile (Swope, et al., 1995), anatase (Weirich, et al., 2000) et brookite (Meagher & Lager, 1979). Le Tableau 5 regroupe la comparaison des trois formes majoritaires de $TiO_2$.

*Tableau 5 : Comparaison des trois formes les plus communes de $TiO_2$*

| **Forme** | **Structure cristalline** | **Structure** (Baranowska-Wójcik, et al., 2020) | **Energie de bande interdite $E_g$ (eV)** | **Référence** |
|---|---|---|---|---|
| Rutile | Quadratique |  | 3,0 (λ<414 nm) | (Le Roux & Glasser, 1997) |
| Anatase | Quadratique |  | 3,2 (λ<388 nm) | (Brus, 1986) |
| Brookite | Orthorhombique |  | Pas d'activité photocatalytique | - |

Sur ces trois formes, seules les formes anatase et rutile présentent une activité photocatalytique, avec une énergie de bande interdite légèrement plus faible pour le rutile, donc un peu plus déplacée vers le domaine du visible. Cependant, les conditions d'élaboration impliquant des températures plus élevées pour le rutile (> 600 °C) que pour l'anatase (400-500 °C) (Sarantopoulos, et al., 2009; Duminica, et al., 2007), c'est cette dernière structure qui

est choisie dans le cadre de cette thèse. D'autant plus que la littérature semble mettre en évidence une meilleure activité photocatalytique de l'anatase (Al-Mamun, et al., 2019).

### 2.2.2. Les catalyseurs dopés

Le rayonnement solaire est une source d'irradiation sans limite et gratuite mais le domaine de longueur d'onde ne correspond pas au domaine utilisé en photocatalyse classique (en partie pour le $TiO_2$). Les catalyseurs peuvent alors être modifiés ou dopés afin de diminuer leurs énergies de bande interdite et les rendre ainsi actifs dans le domaine du visible. Au cours des dernières années, différents catalyseurs ont été mis au point comme le ZnO/Co, ZnO/Ni, ZnS/Mn, CdS/Eu, ZnSe/Mn. Les dopants utilisés ici ont permis en plus d'améliorer la surface des nanostructures d'oxydes métalliques (Eskizeybek, et al., 2012; Sorescu, et al., 2018).

Si on prend l'exemple du $TiO_2$, il peut être dopé avec de l'argent. En effet, en dopant le semi-conducteur, on permet de créer une nouvelle absorbance à des longueurs d'onde plus élevées (400-500nm). Ainsi le nouveau catalyseur est réactif avec de la lumière du visible. Akhavan (2009) a mis en évidence une bonne efficacité de ce type de catalyseur pour l'élimination de bactéries et reporté une performance 5 fois supérieure à celle d'un catalyseur de $TiO_2$ en poudre (Akhavan, 2009).

Un autre exemple est le dopage du $TiO_2$ avec du fer et de l'azote. Il est en effet possible de diminuer l'énergie de bande interdite en introduisant une faible quantité d'un de ces éléments dopants : par exemple, avec 1,5% de fer, l'énergie de bande interdite atteint 2.7 eV. Ainsi pour un dopage à 2,5% en azote et 1,5% en fer, les propriétés photocatalytiques du catalyseur se rapprochent de celles du $WO_3$ activé pour des longueurs d'ondes de 450 nm (Suwannaruang, et al., 2020). Cependant, la quantité de dopant présente un optimum : une trop grande quantité d'élément dopant conduit à l'effet inverse en augmentant à nouveau l'énergie de bande interdite (Duminica, et al., 2007).

## 2.3. Les modèles cinétiques

La photocatalyse est une réaction qui se produit essentiellement à la surface d'un catalyseur. Les modèles cinétiques doivent alors intégrer l'importance des phénomènes de surface et en particulier l'adsorption.

Le modèle le plus courant est le modèle de Langmuir-Hinshelwood supposant des réacteurs parfaitement agités discontinus :

$$r_R = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \qquad (Eq. 1.1)$$

Avec, $r_r$ la vitesse de réaction, C la concentration en micropolluant, $k_r$ la constante de vitesse de réaction du micropolluant, $K_{ad}$ la constante d'adsorption de Langmuir du micropolluant.

Ce modèle repose sur le même principe que le mécanisme photocatalytique et peut être assimilé à un mécanisme d'adsorption sur les sites actifs du catalyseur. Ce modèle est valable pour une dégradation d'un seul contaminant. Il prend en compte les phénomènes d'adsorption et de désorption. Le système réactionnel est assimilé à un système d'équilibre dynamique. La réaction a lieu en surface, et la compétition des espèces (produits intermédiaires, réactifs) pour l'occupation des sites actifs n'est pas limitée (Fox M.A. & Dulay M.T., 1993; Chong, et al., 2010).

Le second modèle, est une forme simplifiée du modèle ci-dessus, il est appelé modèle du pseudo-premier ordre :

$$r_R = -\frac{dC}{dt} = -k_{app}C \qquad (Eq.1.2)$$

Avec C la concentration en micropolluant, $k_{app}$ la constante de vitesse apparente de réaction du micropolluant.

Il est valable pour de faibles concentrations et lorsque la valeur de la constante d'adsorption est très petite (Herrmann, 1999 ; Rizzo, et al., 2009).

Brame, et al. (2015) proposent également un autre modèle développé pour décrire l'effet inhibiteur des autres espèces présentes (comme la matière organique naturelle). Il tient compte de différents mécanismes d'entrave (blocage des sites dû à l'adsorption d'inhibiteur, blocage des ROS : reactive oxygen species) qui peuvent diminuer les performances :

$$-\frac{dC}{dt} = -\,k_r C_{ROS} C \qquad (Eq.1.3)$$

Avec C la concentration en micropolluant, $k_r$ la constante de vitesse de réaction du micropolluant, $C_{ROS}$ la concentration en ROS.

Ateia et al. (2020) ont proposé un modèle plus complet qui permet de tenir compte à la fois de l'ensemble des réactions de photocatalyse et de la compétition entre les espèces à la surface du catalyseur. En considérant la vitesse de production et la concentration des espèces inhibitrices, ce modèle prend la forme suivante :

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{P_{ROS,0}}{1 + \frac{k_N C_N (F + K_N S)}{k_r C (F + K_{ad} S)}} 10^{-\mu l C_N} \qquad (Eq. 1.4)$$

Avec C la concentration en micropolluant, $k_r$ la constante de vitesse de réaction du micropolluant, $K_{ad}$ la constante d'adsorption de Langmuir du micropolluant, $C_N$ la concentration en inhibiteur, $k_N$ la constante de vitesse de réaction des inhibiteurs, $K_N$ la constante d'adsorption de Langmuir des inhibiteurs, µ un coefficient d'adsorption du matériau, l la longueur du chemin optique de la lumière entrante et $P_{ROS}$ la production d'espèces oxygénées réactives.

## 2.4. Paramètres clés de la photocatalyse

### 2.4.1. Le flux de photons

Pour que la réaction de photocatalyse ait lieu, une source lumineuse (UV ou visible) doit irradier la surface du catalyseur afin de l'exciter : la vitesse de dégradation augmente donc avec le flux de photons. Cependant lorsqu'une certaine valeur est atteinte, variable en fonction du système étudié, même si ce flux augmente la vitesse de dégradation reste constante (Figure 3). Il faut donc veiller à ne pas trop dépasser cette valeur limite de flux photonique afin de pas dépenser d'énergie inutilement (Herrman J.-M., 1999).

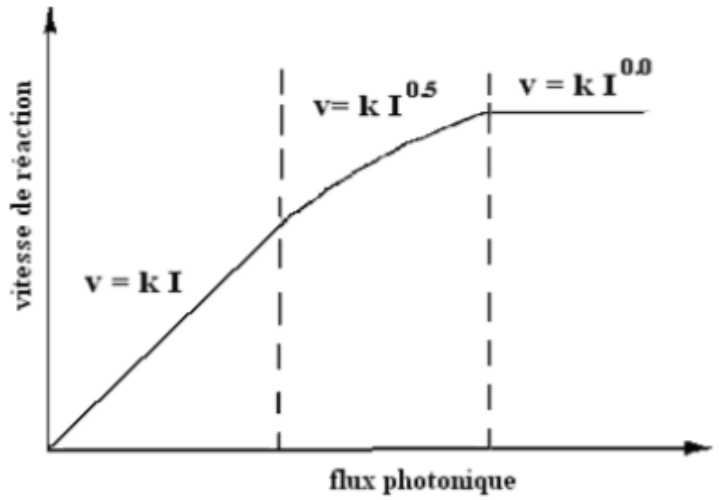



*Figure 3 : Evolution de la vitesse de dégradation en fonction du flux photonique (Herrman J.-M., 1999)*

### 2.4.2. La quantité de catalyseur

La vitesse augmente proportionnellement à la masse de catalyseur jusqu'à atteindre un palier où elle reste constante malgré l'augmentation de la quantité de catalyseur. Ce palier va dépendre des conditions expérimentales (géométrie du réacteur, température de travail,

débit, etc…). Il est même possible que cette vitesse diminue à forte concentration en catalyseur. Ce comportement s'explique par l'effet écran des particules qui vont empêcher la lumière d'atteindre la surface d'une partie du catalyseur (Herrmann, 1999).

### 2.4.3. La concentration initiale en micropolluant

La vitesse de dégradation dépend directement de la nature et de la concentration des molécules à dégrader. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est celui qui décrit le mieux les réactions de photocatalyse (Ollis, 1985). Ce modèle considère qu'à l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe, l'adsorption est monocouche, l'énergie d'adsorption est équivalente quel que soit le site d'adsorption et que seules les molécules adsorbées en surfaces réagissent. Ainsi, la vitesse présente un palier qui correspond à la saturation du catalyseur par les micropolluants et molécules générées par photocatalyse (Herrman J.-M., 1999).

### 2.4.4. Oxygène dissous

L'oxygène est un réactif permettant la formation de $O_2^{\bullet -}$ ayant pour rôle d'empêcher la recombinaison des paires électron/trou. Il est donc nécessaire d'avoir une concentration en oxygène dissous importante afin de favoriser la cinétique de dégradation des composés organiques. Le taux d'oxygène est généralement assuré par un simple apport d'air plutôt que par une injection d'oxygène pur (raisons économiques).

### 2.4.5. Conditions opératoires

La température n'a pas une forte influence sur l'efficacité des procédés photocatalytiques. Cependant, pour des températures inférieures à 0°C, l'énergie d'activation du photocatalyseur augmente, diminuant les performances du procédé. L'étape limitante étant la désorption des produits finaux, peu de changement sont constatés pour des températures comprises entre 20 et 80°C. Mais l'efficacité diminue à nouveau avec des températures supérieures à 80°C : l'adsorption du réactif est défavorisée, ainsi l'étape d'adsorption devient l'étape limitante (Herrmann, 1999).

Contrairement à la température, le pH a une influence non négligeable sur les cinétiques des réactions photocatalytiques. En fonction de la valeur du pH, la surface du catalyseur va pouvoir se charger, ce qui va avoir une influence sur ses interactions avec les molécules présentes en solution. Le semi-conducteur comme tout matériau possède une caractéristique appelée point de charge nulle (PZC). Pour une valeur du pH égale au $pH_{PZC}$, la surface du matériau ne sera pas chargée (surface neutre). Cependant si la valeur du pH est inférieure au $pH_{PZC}$ alors la surface sera chargée positivement et négativement si le pH est supérieur. De

plus, selon la valeur du $pK_a$ de la molécule considérée, celle-ci prendra une forme chargée ou non. Ainsi suivant la valeur du pH, les interactions matériau/molécules peuvent changer ce qui impacte alors les cinétiques de réaction (Sahel, et al., 2010; Norzita & Jamaludin, 2005).

## 2.5. Dégradation de micropolluants par photocatalyse

De nombreux auteurs ont montré que la photocatalyse peut dégrader les molécules organiques présentes dans les eaux de rejets de station d'épuration. Le Tableau 6 propose une liste non exhaustive des résultats obtenus pour divers micropolluants dans des conditions opératoires variées (différentes nature et masse de catalyseurs, différentes sources d'irradiation …). Comme le montrent ces études, la photocatalyse permet d'obtenir une excellente capacité de dégradation des micropolluants quelle que soit leur origine. Des performances de dégradation proches de 100% sont souvent atteintes même sans doper le photocatalyseur.

*Tableau 6 : Performances des procédés de photocatalyse*

| Micropolluant | Catalyseur | Quantité de catalyseur /micropolluant | Lampe (irradiance) | % élimination | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| Tétracycline (TC) | Au–CuS–$TiO_2$ | 4 cm² / 5 mg.L$^{-1}$ | Solaire (35 W) | 95%TC ; 70% COT* | (Chen, et al., 2016) |
| | CdTe/$TiO_2$ | 30 mg / 2 mg.L$^{-1}$ | Lampe halogène (400 W) (λ<400 nm) | 75% TC | (Gong, et al., 2018) |
| | CuO-CSG | 0,5 g.L$^{-1}$/ 25 mg.L$^{-1}$ | Lampe aux halogénures métalliques (220 µW/cm²) | 80% TC | (Eswar, et al., 2018) |
| Diclofénac (DCF) | 4%-Gd-$BiVO_4$ | 1 g.L$^{-1}$ / 10 mg.L$^{-1}$ | UVA-LED (46,5 W/m²) | 98% DCF | (Orona Návar, et al., 2020) |
| | $TiO_2$ | 0,2 g.L$^{-1}$/ 45 mg.L$^{-1}$ | Site de récupération solaire (Alméria) | 100 % DCF | (Pérez-Estrada, et al., 2005) |
| Ciprofloxacine | $TiO_2$ | 0,5 g.L$^{-1}$ / 100 µM | Lampe Xénon (27 – 53 mW/cm²) | 100 % | (Paul, et al., 2010) |
| | $TiO_2$ | 0,1 g.L$^{-1}$ / 20 mg.L$^{-1}$ | UVA-LED (365 nm – 10 mW/cm²) | 98 % | (Li & Hu, 2018) |
| Methyl orange | S-$TiO_2$-borosilicate (MOCVD) | 5 mg.L$^{-1}$ / film de catalyseur | Lampe visible (240 W) | 38 % | (Bento, et al., 2019) |
| Imipenem monohydrate | $TiO_2$ | 20 mg.L$^{-1}$ / 0,5 mg.L$^{-1}$ | Lumière solaire naturelle | 80% | (Cabrera-Reina, et al., 2019) |
| Meropenem | | 20 mg.L$^{-1}$ / 0,05 mg.L$^{-1}$ | | 80% | |
| Paracetamol | $TiO_2$ | 0,4 g.L$^{-1}$ / 4 mM | UVC | 100% | (Yang, et al., 2008) |
| *** COT : Carbone Organique Total** | | | | | |

## 2.6. Les réacteurs photocatalytiques

Les réacteurs photocatalytiques peuvent être classés en trois grandes catégories, elles-mêmes déclinées en plusieurs sous catégories :

- Selon la source lumineuse utilisée :
  - Longueur d'onde utilisée : lumière UV (<400 nm) ou lumière du visible (400-800 nm)
  - Type de lampes : lampes conventionnelles (mercure par exemple) ou LEDs
  - Source lumineuse naturelle ou artificielle : avec ou sans concentrateur de lumière
- Selon la forme du photo-catalyseur :
  - Matériaux à base de $TiO_2$ ou non
  - Photo-catalyseur en suspension ou immobilisé sur un support
  - Taille des particules (micro ou nanométriques)
- Selon le type de réacteur :
  - Mode discontinu ou continu
  - Comportement hydrodynamique : parfaitement agité ou réacteur piston

Les lampes conventionnelles, à incandescence ou à décharge, ont été très étudiées dans le passé : ce sont des lampes de durée de vie limitée qui contiennent généralement du mercure toxique. Depuis quelques années, de nouvelles sources d'irradiation voient le jour comme les diodes électroluminescentes (abrégé en LED, de l'anglais : light-emitting diode) ou les concentrateurs de lumière solaire. Cependant, les inconvénients majeurs des photoréacteurs solaires sont l'intermittence jour/nuit : le procédé doit ainsi être adapté à la variabilité de l'intensité lumineuse (Dezani, 2020).

En ce qui concerne les photocatalyseurs, une suspension de particules est généralement utilisée notamment pour les réacteurs en lit fixe ou fluidisé. Dans ce type de système, il est important de maitriser l'hydrodynamique et d'assurer une irradiation maximale. Cependant, le fait d'utiliser une suspension de catalyseur impose une étape de filtration après traitement afin de séparer l'effluent du photocatalyseur. De manière à éviter cette étape souvent onéreuse et complexe, le photocatalyseur peut alors être déposé directement sur une des parois du réacteur (Suhadolnik, et al., 2019) ou sur l'enveloppe en verre qui entoure la source lumineuse.

Différents matériaux peuvent être utilisés pour mettre en œuvre ces catalyseurs supportés comme par exemple le verre (Dulian, et al., 2019), le métal (Schiemann, et al., 2013) ou le charbon actif (Andriantsiferana, et al., 2013; Alalm, et al., 2016). Pour obtenir un revêtement

de $TiO_2$ sur la surface d'un support, plusieurs techniques sont disponibles, notamment le dépôt sol-gel (Hakki, et al., 2018), le dépôt chimique en phase vapeur à base de précurseur métallo-organique (MOCVD) (Bento, et al., 2019; Sarantopoulos, 2007; Sarantopoulos, et al., 2009), les procédés d'imprégnation (Yuan, et al., 2005), d'oxydation tels que la technologie d'anodisation (Carvalho Cardoso, et al., 2015) ou l'oxydation électrolytique par plasma (Thukkaram, et al., 2020). Selon la technique utilisée, on constate d'importantes disparités en terme de qualité du dépôt (uniformité, épaisseur, structure …) et surtout en terme d'adhésion. Il ressort de ces études que la technique par MOCVD permet de former des dépôts parfaitement contrôlés.

Le Tableau 7 regroupe quelques exemples de différentes configurations de réacteurs photocatalytiques. On remarque que pour l'ensemble des réacteurs listés, la profondeur d'irradiation est la principale contrainte technologique. La conséquence principale est que la quantité d'eau à traiter doit rester faible, or cet inconvénient est un frein au développement de cette technique à échelle industrielle qui traite de forts débits. Une solution alternative pourrait être une mise en œuvre séquentielle avec une première phase de concentration (adsorption sur charbon actif ou filtration membranaire) suivi d'une phase de dégradation par photocatalyse (Andriantsiferana, et al., 2015; Rameshkumar, et al., 2020).

Afin de comparer les différentes technologies photo-réacteurs, Sundar & Kanmani ont calculé deux types de paramètres. Le premier est le facteur STY (Space Time Yield) ou RET (Rendement Espace-Temps). Ce facteur a pour but de comparer les quantités de polluants traités par unité de volume du réacteur par jour. Sa valeur dépend essentiellement du comportement hydrodynamique du réacteur et des vitesses de réactions. Ainsi, un réacteur piston aura un meilleur STY qu'un réacteur parfaitement agité.

Il est généralement estimé pour $1m^3$ de réacteur pour evaluer le volume de micropolluant pouvant être utilisé pour convertir de 100 $mmol.L^{-1}$ à 0,1 $mmol.L^{-1}$ par jour. Il s'exprime en $m^3$ de micropolluant.$m^{-3}$ de réacteur.$j^{-1}$.

Le second facteur prend en compte le facteur STY ainsi que l'apport énergétique du réacteur. Le facteur correspondant est le PSTY, il permet de prendre en considération le bilan matière ainsi que l'efficacité d'illumination. Il dépend de l'hydrodynamique, des constantes de vitesse et de l'efficacité d'illumination. Il s'exprime en $m^3$ de réacteur.$j^{-1}$.$kW^{-1}$ et peut être calculé selon l'expression suivante :

$$PSTY = \frac{STY}{\frac{P_W . V_R}{V_{réaction}}} \qquad (Eq. 1.5)$$

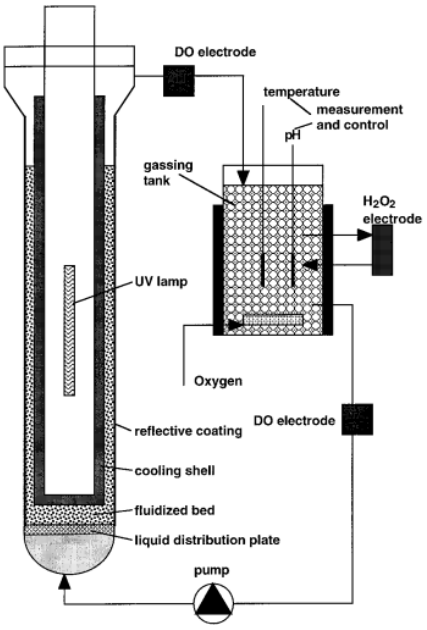
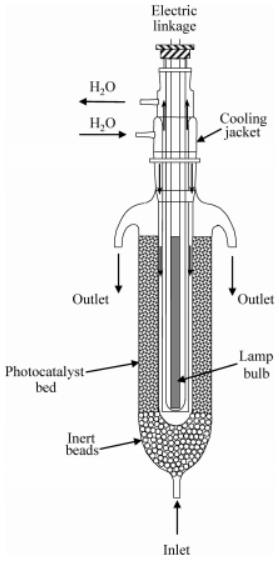
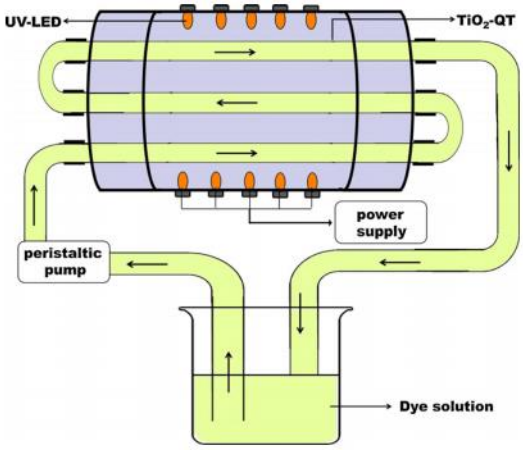
Avec $V_{réaction}$, le volume du milieu réactionnel dans le dispositif expérimental ($m^3$) et $P_W$ la puissance de la lampe utilisée (kW).

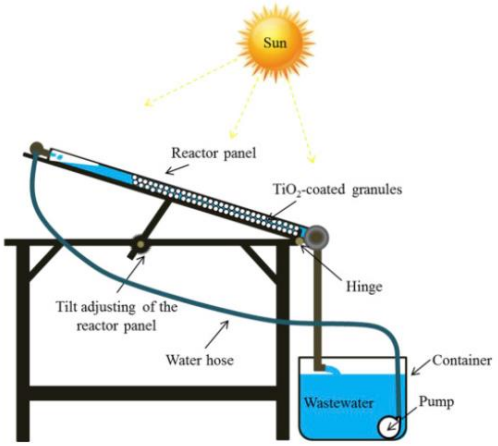
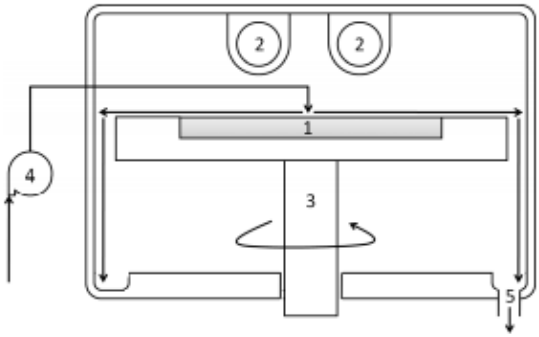
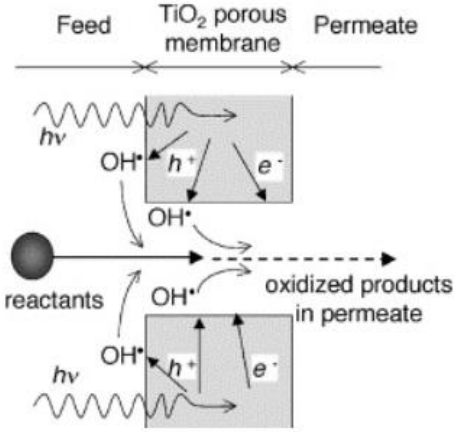
Ces auteurs ont évalué ces deux facteurs STY et PSTY pour 11 configurations de réacteurs. Il ressort de cette étude que les micro-réacteurs sont les réacteurs ayant le plus fort facteur STY en raison de leurs modes de fonctionnement piston. En effet, dans ces conditions, le transfert radiatif et le transfert de matière sont optimisés. De plus, la lumière est apportée au plus près du catalyseur de manière à obtenir une irradiation suffisante en intensité et uniforme sur l'ensemble de la surface du catalyseur. Dans ces conditions, la réaction est favorisée en augmentant le ratio surface/volume de réacteur. Cette étude a aussi montré que l'utilisation d'une source lumineuse sous forme de LEDs permet d'obtenir des facteurs PSTY les plus élevés. Avec des LEDs, le transfert de photons est optimisé et la puissance consommée est plus faible que celle des lampes conventionnelles.

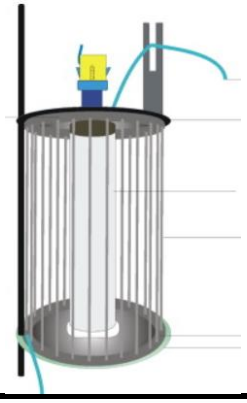
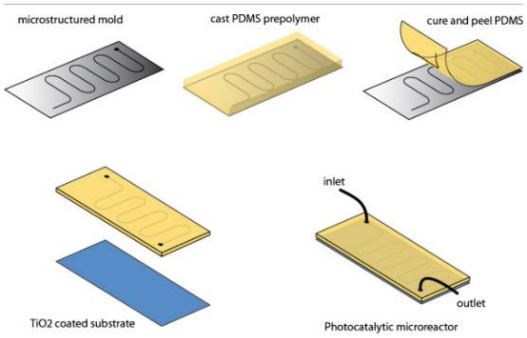
L'autre facteur pris en compte est le taux spécifique d'élimination (SRR : Specific Removal Rate). Il dépend notamment du type de micropolluant étudié, du type de catalyseur et de sa concentration et du temps de séjour au sein du réacteur. Encore une fois les microréacteurs sont les plus performants car ils affichent un taux d'abattement important grâce au temps de séjour très long et aux conditions d'irradiation optimales. Il est calculé en prenant le ratio entre la quantité de micropolluant éliminée et la quantité de catalyseur utilisé après 1h de fonctionnement.

Enfin le coût énergétique peut également être pris en considération. Dans ce cas, 3 réacteurs sont les plus énergivores pour le fonctionnement optimal : les réacteurs à disques tournant, les microréacteurs et les réacteurs à lit fluidisé. Le coût énergétique des microréacteurs est largement supérieur à celui des deux autres. Ce type de réacteur ne peut donc pas être envisagé à l'échelle industrielle pour traiter de plus grandes quantités. Néanmoins, le principal intérêt de ce type de réacteur est qu'il permet de mettre en œuvre des réactions photocatalytiques dans des conditions où les phénomènes de transfert (photons et matière) ne sont pas limitants. Grace à cet outil, il est possible d'acquérir des données et de déterminer précisément les constantes de vitesse intrinsèques des réactions étudiées (Violet, et al., 2016).

*Tableau 7 : Performances des photo-réacteurs*

| Photo réacteur | Schéma du réacteur | Description et utilisation |
|---|---|---|
| Réacteur à lit fluidisé<br><br>(Haarstrick, et al., 1996) |  | Réacteur cylindrique équipé d'une lampe UV (mercure), au centre, entourée d'une vitre en Pyrex.<br>Catalyseur : $TiO_2$ en suspension. Procédé batch.<br>Réacteur étudié pour l'élimination du 4-chlorophénol et de l'acide p-toluenesulfonique : 50% d'élimination |
| Réacteur à lit fixe (configuration annulaire)<br><br>(Yurdakal, et al., 2010) |  | Réacteur annulaire équipé d'une lampe UV (mercure) au centre. Flux d'eau en double enveloppe de la lampe (enveloppe en verre, pyrex, quartz selon les études).<br>Catalyseur ($TiO_2$) déposé sur des billes de Pyrex.<br>Procédé continu.<br>Réacteur utilisé pour l'élimination Alcool 4-méthoxybenzylique (50% d'élimination) |
| Réacteur utilisant UV-LEDs<br><br>(Natarajan, et al., 2011) |  | Réacteur photocatalytique dimensionné comme un échangeur de chaleur à 3 passes. Tube du réacteur en quartz, 15 UV-LEDs positionnées autours des tubes (λ = 390 – 410 nm).<br>Réacteur Batch<br>Catalyseur : $TiO_2$ déposé par sol-gel sur les parois des tubes en quartz<br>Réacteur utilisé pour l'élimination du bleu de méthylène (61%), Rhodamine B (62%) ou Vert malachite (99%). |

| Photo réacteur | Schéma du réacteur | Description et utilisation |
|---|---|---|
| Réacteurs solaires<br><br>(Bahnelann, 2004; Sutisna, et al., 2017) | | Réacteur à lit fixe en couche mince (Alméria, Espagne) équipée d'une plaque inclinée ayant un dépôt de $TiO_2$ sur laquelle ruisselle l'eau à traiter (débit entre 1 à 6,5 L/h). |
| |  | Réacteur rectangulaire rempli de grains de catalyseur ayant un revêtement de $TiO_2$. Le réacteur est recouvert d'une vitre en verre transparente. Système fermé. Débit de 7,25 L/min<br><br>Dégradation complète du bleu de méthylène après 3 jours d'irradiation. |
| Réacteur à photocatalyseur déposé<br><br>(Chang & Wu, 2010) |  | 1 : Disque tournant avec dépôt de $TiO_2$ ; 2 : Lampe UV à 254 nm ; 3 : Axe de rotation et support du disque ; 4 : pompe d'acheminement du liquide ; 5 : sortie liquide<br><br>Réacteur mode continu avec 70% d'élimination du méthylorange. |
| Réacteur à membrane<br><br>(Tsuru, et al., 2003) |  | Couplage entre une filtration membranaire et la photocatalyse. Le catalyseur est déposé sur la membrane en faisant généralement passer une solution d'eau chargée en catalyseur initialement (sol-gel). |

| Photo réacteur | Schéma du réacteur | Description et utilisation |
|---|---|---|
| Réacteur capillaire<br><br>(Zhang, et al., 2012) |  | Ensemble du tube capillaire de faible diamètre avec un revêtement interne de $TiO_2$ déposé par sol-gel. Une lampe UV est placée au centre du réacteur.<br><br>Réacteur en mode continu à faible débit (1 ml/min)<br><br>Efficacité de 100% d'élimination du méthylorange pour de faibles concentrations ($10^{-5}$ M). |
| Microréacteur (Visan, et al., 2014) |  | Microréacteur équipé d'un dépôt de $TiO_2$ en surface et d'une lampe UV (180 W/m²).<br><br>Réacteur en mode continu avec de faibles débits (entre 5 et 50 µl/min).<br><br>Système permettant l'élimination de 100% de l'acétate de cortisone avec des temps de séjour inférieur à 20s. |

Ainsi en tenant compte de tous ces critères, il semble que les paramètres clés pour avoir un photo-réacteur performant sont : des surfaces de contact les plus grandes possibles, un écoulement proche du piston, des temps de séjour élevés et une source lumineuse peu énergivore (LEDs ou irradiation solaire). De plus, pour s'affranchir des limites des réacteurs photocatalytiques pour traiter de grandes quantités d'eau polluée, un mode de fonctionnement séquentiel apparait comme une voie prometteuse (concentration puis dégradation). Pour l'étape de dégradation par photocatalyse, un réacteur à l'échelle au-dessus de celle des microréacteurs pourrait être un bon compromis. En choisissant une section et une longueur suffisantes, tout en assurant une irradiation et une hydrodynamique optimales, il serait possible de traiter des flux plus importants en maintenant des temps de séjour suffisants. Pour ce type de système, l'utilisation d'un dépôt de catalyseur est à privilégier afin d'éviter toute séparation post-traitement.

## 2.7. Conclusion sur la partie photocatalyse

Bien qu'un très grand nombre de travaux soient publiés chaque année sur la photocatalyse, très peu d'installations industrielles ont été construites dans le monde. Une simple mise en œuvre du procédé avec du $TiO_2$ en poudre ne permet pas de proposer un procédé économiquement compétitif. En effet, le $TiO_2$ classique n'est actif que pour des longueurs d'onde inférieures à 385 nm et seules des lampes UV donnent accès à ce domaine de longueur d'onde. Si les quantités d'eau à traiter sont importantes, les contraintes technologiques inhérentes à la photocatalyse vont nécessiter de grande surface d'irradiation et de nombreuses lampes UV. De plus, le $TiO_2$ n'est disponible dans le commerce que sous forme de poudre, son utilisation implique alors une étape finale de filtration onéreuse et difficile. Dans ces conditions, la mise en place d'un procédé photocatalytique exige donc l'utilisation d'un grand nombre de lampes UV et la mise en œuvre d'une étape de filtration : ces contraintes sont un frein au développement de ce procédé à grande échelle.

Dans ce contexte, les activités de recherche en photocatalyse ont pris de nouvelles orientations. Dans le domaine des matériaux, de nombreuses études s'intéressent au dopage des catalyseurs pour qu'ils puissent être actifs sous irradiation solaire. Dans le domaine des procédés, l'effort doit être fait sur le développement de réacteurs dans lesquels le catalyseur serait supporté de manière durable afin d'éliminer la phase de séparation. Parmi les différentes techniques disponibles, la MOCVD est d'un grand intérêt car elle permet de contrôler les caractéristiques physiques du revêtement, à savoir la structure cristalline et la morphologie. De plus, cette technique de dépôt est connue pour assurer une couverture adhérente quelle que soit la nature du substrat (métal, verre ou silicium) (Sarantopoulos, et al., 2009).

# 3. Les procédés d'adsorption sur charbon actif

## 3.1. Généralités

### 3.1.1. Définition de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption est défini comme la fixation d'une molécule, présente dans le fluide à traiter, sur un support poreux. Par définition la molécule fixée est nommée adsorbat et le support poreux adsorbant. Le phénomène inverse correspondant à la diffusion de l'adsorbat de l'intérieur des pores de l'adsorbant vers le fluide est appelé la désorption.

Les différentes étapes d'un mécanisme d'adsorption sont (Figure 4) :

- Etape 1 : Diffusion du fluide traité vers la couche limite du support ;
- Etape 2 : Diffusion à l'intérieur de la couche limite du fluide. La cinétique de transfert est généralement conditionnée par la surface externe du support ;
- Etape 3 : Diffusion du fluide à l'intérieur des pores. Les caractéristiques des pores définissent la cinétique de la diffusion ;
- Etape 4 : Adsorption des molécules à la surface des pores, interaction physique et/ou chimique dans certains cas ;
- Etape 5 : Diffusion possible en surface de l'adsorbant ;
- Etape 6 : L'adsorption étant un phénomène exothermique, il y a par conséquent dégagement de chaleur dans l'adsorbant ;
- Etape 7 : Diffusion de la chaleur émise dans le fluide.

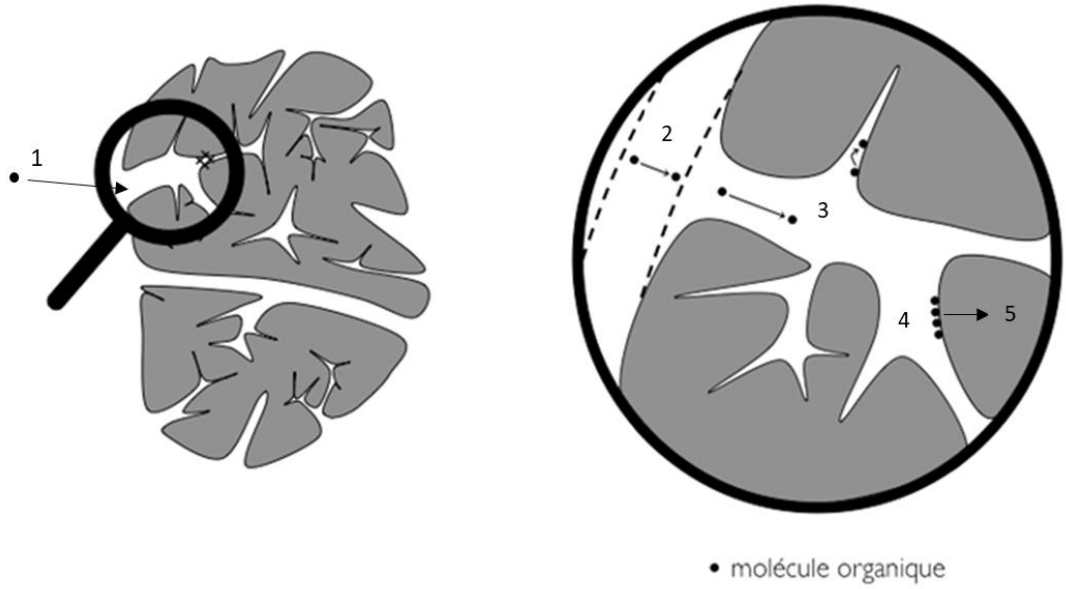



*Figure 4 : Différentes étapes de l'adsorption (Merle , 2009)*

Les mécanismes mis en jeu au cours de l'adsorption sont de nature physique (physisorption) ou chimique (chimisorption). Le phénomène de physisorption a lieu lorsque l'adsorbat est adsorbé par la création de liaison faibles (telles que des liaisons de Van der Waals) entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption physique peut également être favorisée par d'autres forces telles que des forces ioniques ou par la présence d'interactions électrostatiques de polarisation. La physisorption est un phénomène réversible, les molécules ainsi adsorbées peuvent facilement être désorbées.

Le phénomène de chimisorption est caractéristique de l'adsorption d'adsorbat à la surface de l'adsorbant par réaction chimique. Les liaisons ainsi formées (liaisons covalentes) sont plus fortes que celles créées par la physisorption. L'énergie nécessaire pour les désorber est très importante, ce qui rend ce type d'adsorption souvent irréversible.

Il existe de nombreux adsorbants comme les charbons actifs, les gels de silice, les alumines activées ou les zéolithes. Dans la suite de cette étude bibliographique, un focus sera fait uniquement sur les charbons actifs.

### 3.1.2. Isothermes d'adsorption

Les procédés d'adsorption peuvent être appliqués à des systèmes gaz-solide, dans ce cas, le paramètre le plus important pour la détermination du nombre de molécules adsorbées est la pression partielle des molécules. Ils peuvent également être appliqués à des systèmes liquide-solide, dans ce cas le paramètre clé est la concentration en molécules adsorbées.

La capacité des adsorbants est un facteur essentiel pour le bon dimensionnement des procédés d'adsorption. Une des manières de caractériser les phénomènes d'adsorption est de connaitre les interactions adsorbant-adsorbat dans leur état d'équilibre. Ainsi, il est possible de tracer l'évolution de ces états d'équilibres à une température donnée, ce sont les isothermes d'adsorption. Les isothermes sont tracées à partir des couples à l'équilibre : quantité du composé i adsorbé par volume d'adsorbant vs concentration du constituant i dans le liquide.

Il existe différentes formes d'isotherme (Figure 5), chacune est caractéristique des interactions entre adsorbant et adsorbat.

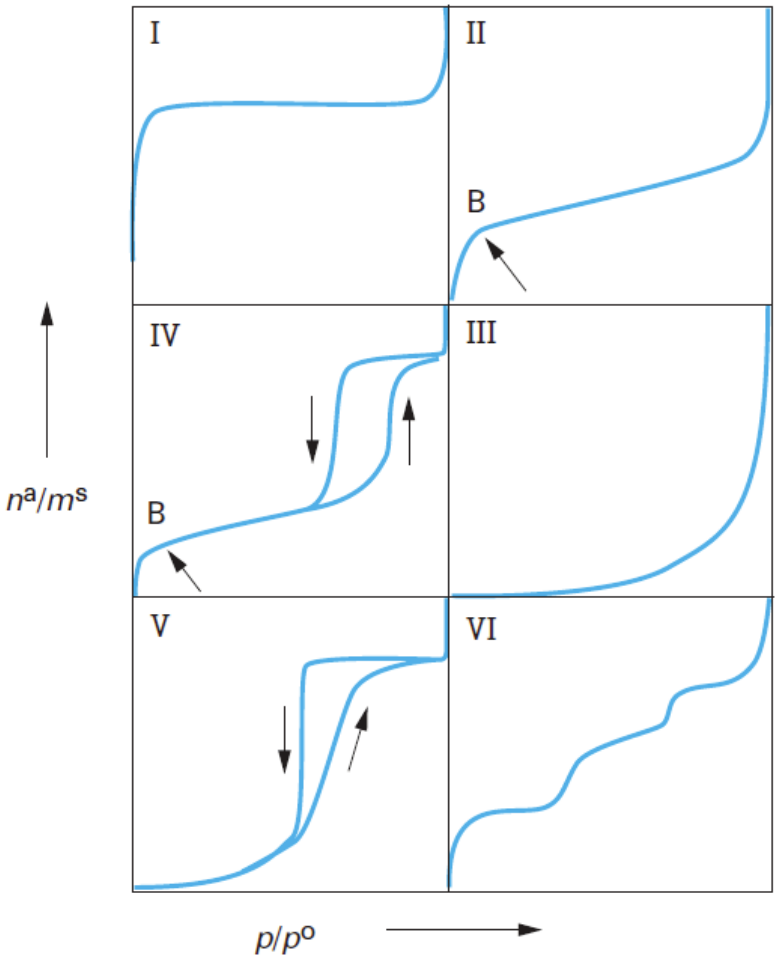



*Figure 5 : Isotherme d'adsorption (Sing K.S.W., et al., 1985)*

L'isotherme I est caractéristique d'une adsorption sur un adsorbant microporeux. L'adsorption est monocouche et se termine donc lorsque tous des pores sont saturés. Cette saturation est effectuée de façon uniforme et équivalente pour l'ensemble des pores.

L'isotherme II est caractéristique d'adsorbant présentant des tailles de pore plus importantes, ou des matériaux non poreux. Elle montre également que l'adsorption est réalisée en multicouche.

L'isotherme III est représentative des matériaux peu ou non poreux ayant une surface avec peu d'affinité avec les molécules adsorbées. Les interactions adsorbant/adsorbat sont faibles (exemple entre un absorbant hydrophobe et l'eau).

L'isotherme IV montre une adsorption multicouche. Elle est rendue possible lorsque les interactions entre adsorbat et adsorbant sont plus fortes que les interactions entre deux adsorbats. La seconde couche commence à se remplir lorsque la première couche adsorbée est presque pleine. De plus, elle présente une hystérésis caractéristique de la condensation capillaire dans les mésopores. Ce phénomène n'ayant pas lieu aux mêmes conditions lors de l'adsorption et la désorption, un cycle hystérésis est donc créé.

L'isotherme V montre de forte interaction entre deux adsorbats alors que les interactions adsorbat/adsorbant sont faibles. C'est une isotherme similaire à l'isotherme III pour les faibles valeurs de $p/p^0$. En revanche elle se rapproche de celle du type 4 pour les plus fortes saturations avec également la présence d'un cycle hystérésis.

L'isotherme VI est représentative d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse et homogène. Cependant les différentes couches d'adsorption ont des énergies d'adsorption différentes créant ainsi les marches de l'isotherme.

Les isothermes peuvent également être représentées par différents modèles. Les modèles les plus courants (à 1, 2 ou 3 paramètres) sont présentés dans le Tableau 46 en annexe (p. 207).

### 3.1.3. Cinétiques d'adsorption

La deuxième façon de caractériser les phénomènes d'adsorption est de modéliser et de suivre les cinétiques d'élimination. Les cinétiques d'adsorption correspondent au suivi de la concentration en adsorbats dans un fluide (gaz ou liquide) ou de la quantité adsorbée au cours du temps. De manière générale, c'est la concentration dans le fluide qui est mesurée mais par l'équation suivante, il est très simple de remonter à la quantité adsorbée q :

$$q = \frac{m_{adsorbat}}{m_{adsorbant}} = \frac{C_{adsorbat} V_{solution}}{m_{adsorbant}} \qquad (Eq. 1.7)$$

Avec la concentration en adsorbat égale à la différence de la concentration initiale et de la concentration à l'instant t.

Le suivi expérimental peut également être modélisé suivant différents modèles exprimant des limitations au transfert différentes. Ces différents modèles sont regroupés et expliqués dans le Tableau 8.

*Tableau 8 : Modèles cinétiques principaux pour l'adsorption*

| Limitations | Modèle | Equation non linéaire | Equation linéaire ou intégrée | Description | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| Interaction adsorbant-adsorbat en surface | Pseudo-premier ordre | $\frac{dq}{dt} = k_1(q_{eq} - q)$ | $\log(q_{eq} - q) = \log(q_{eq}) - \frac{k_1}{\ln(10)}t$ | Ce modèle est généralement applicable pour des cinétiques d'adsorption courtes (30 min environ). L'ordre partiel est de 1 par rapport à la concentration en site libres et de 0 par rapport au soluté en solution. Ce modèle néglige la désorption en couplant les constantes d'adsorption et de désorption en une seule. | (Lagergren, 1898) |
| | Pseudo-second ordre | $\frac{dq}{dt} = k_2(q_{eq} - q)^2$ | $\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}}t$ | Modèle caractéristique d'une chimisorption. Cela implique des liaisons de valence rendues possible par le partage ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Modèle plus robuste que le pseudo-premier ordre. Ce modèle peut être considéré comme un cas simplifié d'un cas où la cinétique d'adsorption est gérée par le taux de réaction de surface. | (Ho & McKay, 1999; Rudzinski & Plazinski, 2006) |
| | Elovich | $\frac{dq}{dt} = \omega e^{-\beta q}$ | $q = \frac{1}{\beta}\ln(1 + \omega\beta t)$ | Modèle basé sur les capacités d'adsorption. Modèle représentatif d'une chimisorption. Modèle prenant également en compte la désorption avec la constante β. | (Zeldowitsch, 1934) |
| | Ritchie | $\frac{d\theta}{dt} = k(1-\theta)^n$ | Si n≠1<br>$\frac{1}{(1-\theta)^{n-1}} = (n-1)kt + 1$<br>Si n=1<br>$\theta = 1 - e^{-kt}$ | Modèle pour une adsorption de gaz. Il prend en compte le taux d'occupation des différents sites d'adsorption et peut être étudié à différents niveaux de libertés. L'ordre 0 (n=0) assimile qu'il n'y a pas de site occupé. L'ordre 1 (n=1) est très représentatif des adsorptions à faibles concentrations surfacique. | (Ritchie, 1977; Sobkowski & Czerwiński, 1974) |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Diffusion externe | Ruthven | $-\frac{dC_t}{dt} = k\left(\frac{a}{V}\right)(C_t - C_e)$ | $\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1+mb} + \frac{mb}{1+mb}\exp\left(-\frac{(1+mb)k_f S_s t}{mb}\right)$ | Etape limitante est la diffusion de l'adsorbat vers la surface de l'adsorbant. | (Ruthven D.M., 1984; Furusawa & Smith, 1973) |
| Diffusion interne | Weber & Morris | $\frac{k}{C_0^{\frac{1}{2}}} = Cste$<br>$q_t = \left(\frac{V}{m}\right)k_w t^{\frac{1}{2}}$ | - | Modèle régi par le transfert de l'adsorbat à l'intérieur des pores de l'adsorbant. Généralement pour des adsorbats de taille identique ou supérieure à la taille de pores. | (Weber & Morris, 1963) |
| | Vermeulen | $F_t = \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{R_a^2}\right)\right]^{\frac{1}{2}}$<br>$D = D_0[1 + (K_L C_t)^n]$ | $\ln\left[\frac{1}{1-F_t^2}\right] = \frac{\pi^2 D}{R_a^2}t$ | Le modèle prend en compte la diffusion interne comme phénomène limitant. Le mécanisme traité est celui d'un équilibre favorable ou irréversible où la force motrice du transfert de masse est proportionnelle à la différence entre la concentration en surface externe et celle interne. | (Vermeulen, 1953; Rudzinski & Plazinski, 2006) |
| | Rudzinski & Plazinski | $\frac{F_t}{[1 + (K_L C_t)^n]^{\frac{1}{2}}} = \frac{6}{R_a}\left[\left(\frac{D_0}{\pi}\right)t\right]^{\frac{1}{2}}$ | - | Expression plus fiable d'un point de vue thermodynamique. La concentration au cours du temps est prise en compte. $K_L$ et n sont déterminés par la modélisation des isothermes (Langmuir ou Toth) | (Rudzinski & Plazinski, 2007) |

### 3.1.4. Le Charbon actif

Le charbon actif a une structure de type graphène qui correspond à une structure hexagonale 2D de plans d'atomes de carbone (graphite). Les cristaux sont cependant empilés de façon aléatoire et par conséquent des espaces entres les cristaux existent : ce sont les pores. La distribution de taille des pores peut être très variable : on peut retrouver des micropores, des mésopores et des macropores. Cette distribution dépend essentiellement des conditions opératoires des étapes de préparation du matériau, c'est-à-dire l'étape de pyrolyse et celle d'activation (Ruthven D.M., 1984). Les différentes caractéristiques des charbons actifs sont regroupées dans le Tableau 9 :

*Tableau 9 : Porosité des charbons actifs (Ruthven D.M., 1984)*

| | Micropores | Mésopores | Macropores |
|---|---|---|---|
| Diamètre (nm) | < 2 | 2– 50 | >50 |
| Volume de pores ($cm^3/g$) | 0,15 – 0,5 | 0,02 – 0,1 | 0,2 – 0,5 |
| Surface spécifique ($m^2/g$) | 100 – 1000 | 10 – 100 | 0,5 - 2 |
| Masse volumique : 0,6 – 0,9 $g/cm^3$ / Porosité : 0,4 – 0,6 | | | |

La surface du charbon actif est majoritairement apolaire et a tendance à être hydrophobe et organophile. En raison de ces propriétés, il est utilisé dans de nombreux domaines : la purification de l'eau, l'adsorption des composés organiques dans le sucre décoloré ou la régénération de solvants (Ruthven D.M., 1984).

Le paramètre limitant lors de l'adsorption sur charbon actif en phase liquide est la résistance au transfert de matière. Afin de limiter cette résistance, le charbon actif généralement utilisé présente des diamètres de pores plus importants que pour le traitement de gaz. Il existe différents types de charbons actifs : en grains (GAC), en poudre (PAC) ou sous la forme de fibres tissées ou tissu. Les différentes formes sont comparées dans le Tableau 10. Les poudres de charbon actif ont été pour la première fois produites en Europe au début du XIX$^{ème}$ siècle. Alors que les poudres et les grains sont très largement utilisés dans l'industrie, les domaines d'application des fibres de charbon actif sont beaucoup plus restreints puisqu'on les retrouve surtout en traitement de l'air (Chen, 2017).

Afin de synthétiser du charbon actif en poudre ou en grain, différentes matières premières peuvent être utilisées : les coques de fruit (noix de coco par exemple), de la tourbe contenant 60% d'atome de carbone, de la lignite contenant 70% de carbone ou encore du charbon bitumineux contenant 80% de carbone. Dans un contexte actuel de valorisation de déchets (Konan, et al., 2019), de plus en plus de charbons actifs sont obtenus à partir de matière

d'origine végétale (tiges, feuilles…). La matière première du charbon impacte directement les propriétés finales de l'adsorbant.

*Tableau 10 : Comparaison des différents charbons actifs (Hassan, et al., 2020)*

| Forme de charbon actif | Caractéristiques | Avantages | Inconvénients |
|---|---|---|---|
| Grains | Grains, large taille de particules | Faibles coût | Cinétique lente ; Mauvaise sélectivité Capacité de travail < 100% ; Porosité moins accessible que les autres formes |
| Poudre | Petite taille de particules | Porosité plus accessible que les grains | Forte chute de pression ; Inapproprié pour un procédé de filtration ; Régénération complexe |
| Tissus | Structure en fibres tissées | Vitesses d'adsorption plus rapide ; Porosité plus accessible ; Plus grande surface spécifique ; Régénération plus facile (procédé thermique) | Coût important |

A partir de la matière première, deux étapes permettent de former le charbon actif : la carbonisation suivie de l'activation. Ici encore, deux types d'activation sont possibles : l'activation physique et chimique.

La carbonisation est effectuée à 300°C afin d'éliminer tous produits organiques qui pourraient être présents dans la matière première. Afin de minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils, une grande vitesse de carbonisation est nécessaire. En fin de carbonisation, le produit obtenu n'a pas les caractéristiques suffisantes pour être un bon adsorbant (surface spécifique faible 10 m²/g).

La structure poreuse du matériau carbonisé est alors modifiée lors d'une étape dite d'activation. Cette opération permet de créer une nouvelle distribution en taille de pores, une surface spécifique plus importante ainsi que les fonctions de surface à l'origine des interactions avec l'adsorbat.

Deux voies sont possibles pour activer un adsorbant :

- Procédé physique par gaz : la matière carbonisée est mélangée avec un courant de vapeur d'eau et d'azote, de dioxyde de carbone ou d'air. Le tout est chauffé dans un four entre 700 et 1100°C. Avec cette méthode il y a dégagement de dihydrogène suivant l'équation suivante :

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \qquad (R.8)$$

Avec ce type d'activation les pores sont développés et d'autres sont créés. Cette méthode élimine une grande quantité de carbone afin d'obtenir une structure poreuse bien développée. Les pores obtenus sont généralement étroits.

- Procédé chimique : dans ce cas, les étapes de carbonisation et d'activation sont réalisées en simultanées. La matière première est imprégnée par une solution d'un agent chimique ayant un fort pouvoir oxydant : acide sulfurique (Martin M.J., et al., 2003), acide phosphorique (Haimour N.M. & Emeish S., 2006), chlorure de zinc (Moreno-Piraján J.C. & Giraldo L., 2010) ou encore l'hydroxyde de potassium (Fierro V., et al., 2007) sous atmosphère inerte. Puis le mélange est chauffé entre 400 et 800°C à l'abri de l'air, lavé et séché. Les procédés chimiques sont principalement utilisés pour la fabrication de charbon actif en poudre et la matière première principalement utilisée est le bois. La structure poreuse finale est alors déterminée par le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante. Dans ce cas, un développement plus important de la structure poreuse est effectué en comparaison avec l'activation physique (Wigmans T., et al., 1983).

### 3.1.5. Paramètres clés

#### *3.1.5.1. Impact de la structure sur les capacités d'adsorption*

Tous les solides poreux ont deux types de surface : une surface externe et une surface interne (comprenant les pores). Les surfaces externes sont plus faibles (10 à 200 m²/g) que les surfaces internes (300 à 2000 m²/g) (Everett D.H., 1972).

En ce qui concerne la surface interne, trois paramètres caractéristiques de l'adsorption sont à prendre en compte : la surface spécifique, le volume poreux et la distribution de taille de pores.

La surface spécifique est exprimée en m²/g, elle représente la surface totale disponible d'adsorption monocouche par gramme de charbon actif. Cette surface est généralement associée à la présence de micropores dans la structure poreuse. Elle peut être déterminée expérimentalement par la méthode de Brunauer-Emmet-Teller (BET) (Brunauer, et al., 1938). Plus la surface spécifique sera élevée, meilleure sera la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

En effectuant l'hypothèse que la vitesse du fluide à traiter est suffisamment grande, on considère alors que la cinétique globale d'adsorption est limitée par la diffusion interne (étape 3 de l'adsorption). Si une modification de la granulométrie est effectuée, c'est-à-dire si la taille des grains est réduite par broyage par exemple, l'équilibre sera atteint plus rapidement car le

trajet à parcourir est réduit. Une telle modification n'impacte pas la surface spécifique du charbon actif, par conséquent la capacité d'adsorption reste inchangée (McKay G., 1982).

La capacité d'adsorption dépend de la taille de pores et de la dimension de l'adsorbat. Ainsi un charbon actif sera plus efficace qu'un autre si sa structure poreuse a une dimension plus importante que la taille des adsorbats. Cependant, afin d'atteindre les micropores, les micropolluants sont obligés de passer par les macropores et les mésopores, ainsi si ces derniers sont obstrués, la capacité d'adsorption des micropolluants est diminuée.

#### *3.1.5.2. Nature des interactions avec les charbons actifs*

En plus des propriétés physiques de l'adsorbant, les propriétés chimiques du charbon actif et de la molécule concernée vont avoir une influence sur les capacités d'adsorption. Dans cette partie, nous allons plutôt nous intéresser aux molécules présentant des cycles aromatiques puisque ce seront les molécules ciblées par la suite.

Après l'étape d'activation, il y a formation de fonctions (ou groupes fonctionnels) à la surface du charbon actif dû à la présence d'hétéroatomes (oxygène, hydrogène, chlore, azote…) (El-Sayed Y. & Bandosz TJ., 2004). La nature de ces fonctions impacte directement les interactions, le phénomène de chimisorption et les capacités d'adsorption du matériau (Bansal R.C., et al., 1988). Ces fonctions peuvent être regroupées en quatre familles : les acides, les bases, les polaires et les neutres (Boehm HP., 1994). La nature de ces fonctions dépend de divers paramètres : la nature du procédé d'activation, la nature du précurseur, des traitements thermiques effectués et des post-traitements chimiques. Ces fonctions de surface expliquent ainsi la différence de capacité d'un adsorbant par rapport à différentes molécules adsorbées puisqu'elles définissent les charges, l'hydrophobicité et la densité électronique du matériau.

Il a été démontré que la capacité d'adsorption est améliorée lorsque la concentration des groupements acides de surface diminue (Radovic L.R., et al., 2001). En effet les groupements acides augmentent le caractère hydrophile du charbon actif diminuant ainsi ces affinités avec les molécules organiques non polaires (phénomène de compétition avec l'eau). A l'opposé les groupements basiques augmentent le caractère hydrophobe du matériau améliorant ainsi les capacités d'adsorption des molécules organiques non polaires.

Les fonctions de surfaces peuvent être qualifiées et quantifiées par différentes méthodes : par dosage des fonctions de surface par la méthode de Boehm (le plus souvent), par calorimétrie (enthalpie d'adsorption), par spectroscopie infrarouge (groupement hydroxyles, nitriles, carboxyliques) (Danish, et al., 2013), par désorption programmée en température et par mesure du pH au point de charge nulle. Ainsi le pH joue un rôle primordial dans les

phénomènes d'adsorption car il conditionnera la charge à la surface du charbon actif (selon son point de charge nul) et les formes chargées ou non que prendront les espèces en solution en fonction de leurs $pK_a$. Si dans le domaine de pH considéré, la surface du charbon actif et la molécule ont des charges opposées alors les interactions seront favorisées, par contre, si les charges sont les mêmes, les répulsions vont être défavorables à l'adsorption (Dabrowski et al, 2005).

A ce jour, pour la part d'adsorption dite chimisorption, la nature des interactions entre la surface du charbon actif et les molécules aromatiques n'est pas identifiée avec certitude car plusieurs hypothèses ont été proposées et continuent d'être discutées. A titre d'exemple, pour les phénols, les hypothèses avancées sont les suivantes : (1) des interactions de nature dispersive dites $\pi-\pi$ entre le noyau aromatique déficitaire en électrons $\pi$ et la surface du charbon actif riche en électrons $\pi$ (Coughlin and Ezra, 1968), (2) des complexes donneur/accepteur entre le noyau aromatique et les fonctions de surface carbonyle (Mattson et al., 1969), (3) une part d'adsorption irréversible due à une réaction de polymérisation ou oligomérisation de la molécule en présence d'oxygène dissous (Sorial et coll, 1993).

## 3.2. Fibres de charbon actifs

### 3.2.1. Généralités

Les fibres de charbon actifs (ACF : Activated Carbon Fibers) sont des matériaux avec une structure poreuse très bien organisée et une distribution de tailles de pores étroite. Les ACF montrent des propriétés similaires aux charbons actifs « classiques » mais avec des avantages dus à leur structure fibreuse. Les ACF sont des matériaux majoritairement microporeux (Pandolfo & Hollenkamp, 2006; Hassani & Khataee, 2017). Elles présentent également une forte densité, une grande surface spécifique, un volume microporeux uniforme, des capacités d'adsorption remarquables et des cinétiques d'adsorption rapides. Leurs applications sont diverses et à différentes échelles industrielles (stockage de gaz naturel (Burchell, et al., 2017), adsorbant pour les métaux lourds, traitement et purification de l'eau et de l'air, stockage d'hydrogène...). Leur forme plane permet une mise en œuvre différentes des grains de charbon actif et fait ainsi l'objet de nombreuses publications comme le montre l'évolution du nombre de publications par année entre 1995 et 2020 (Figure 6) (Hassan, et al., 2020).

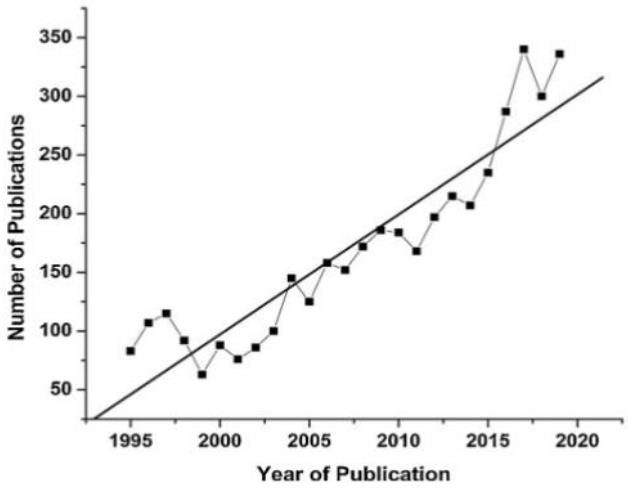



*Figure 6 : Evolution du nombre de publications sur les fibres de charbon actifs au cours des dernières années (Hassan, et al., 2020)*

### 3.2.2. Fabrication

Pour la fabrication des fibres de charbons actifs, les différentes étapes (Figure 7) sont similaires à celles de la fabrication des charbons actifs en grains ou en poudre. Elle peut être schématisée de la manière suivante :

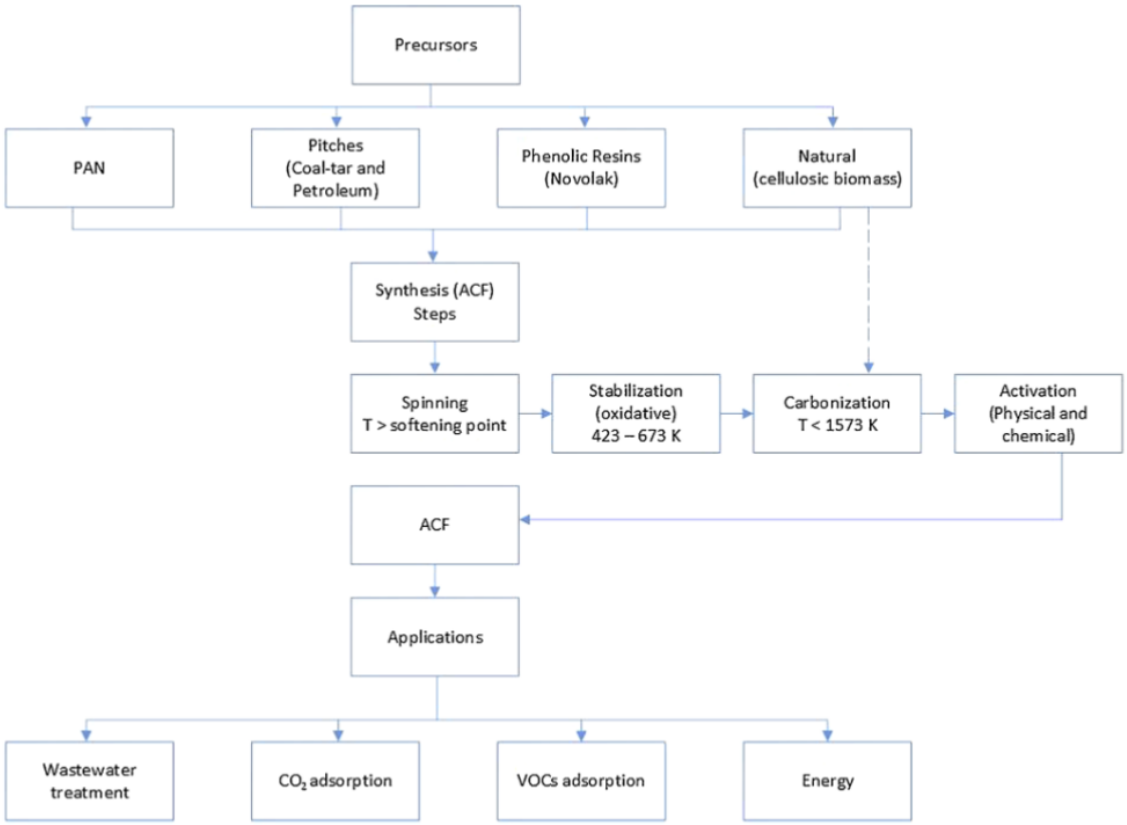



*Figure 7 : Schématisation de la fabrication et utilisation des fibres de charbon actif (Hassan, et al., 2020)*

#### 3.2.2.1. Les précurseurs

Afin de fabriquer les fibres de charbons actifs, il faut tout d'abord choisir un précurseur. Il en existe quatre : résine phénolique, poly-acrylonitrile (PAN), viscose, brai, fibre polyamide, fibres d'asphalte, matériaux à base de fibres polymères, lignine et biomasse renouvelable (à forte teneur en lignocellulosique, hémicellulosique). Selon le type de précurseur choisi initialement, les propriétés des fibres de charbons actifs seront différentes. Le Tableau 11 compare différents types d'ACF : il montre qu'en fonction de la nature du précurseur, il est possible de jouer sur les volumes poreux et les surfaces BET. Enfin, la nature du précurseur va aussi impacter la résistance des fibres, ce qui peut être un paramètre important en fonction de leur mise en œuvre.

#### 3.2.2.2. Filature

La filature est la fabrication de fibres à partir de précurseurs inorganiques comme le PAN. Différentes techniques peuvent être utilisées selon la nature du précurseur : le filage à sec, le filage à chaud et le filage à froid (Hassan, et al., 2020). La température de cette étape est généralement légèrement supérieure au point de ramollissement du brai, températures différentes suivant le précurseur utilisé (Fathollahi, et al., 2005). Lors d'un filage à chaud, les matériaux thermoplastiques visqueux aromatiques planaires (résines, brais) sont transformés en fibres grâce à un changement de l'orientation des molécules de manière aléatoire à l'axe des futures fibres. Les précurseurs fibreux sont d'abord convertis en fibre de carbone par carbonisation puis en fibre de charbon actif grâce à l'activation (Hassan, et al., 2020).

#### 3.2.2.3. Stabilisation

L'étape de stabilisation est appelée stabilisation oxydative. Elle est réalisée par un ou plusieurs traitements thermiques à différentes températures allant généralement de 150 à 400 °C. Cette température peut être plus élevée s'il y a présence d'oxygène. Durant la phase d'oxydation, la réticulation des molécules aromatiques se produit induisant une non-diffusivité, une résistance thermique et préservant les fibres en les transformant en fibres thermodurcissables (en formant des chaines cycliques de PAN). Le facteur de stabilisation est un paramètre important car il définit les propriétés mécaniques et thermiques des fibres oxydées (Yue & Economy, 2017; Bashir, 1991).

#### 3.2.2.4. Carbonisation

La carbonisation est un traitement thermique à très haute température (température différente en fonction du précurseur – voir Tableau 11). Cette élévation de température est réalisée en présence de gaz inerte (diazote ou argon) afin d'éliminer les produits organiques volatiles. Le produit résultant de cette étape est carbonisé et comporte une structure pure en carbone avec une faible quantité en azote et hydrogène. Le but secondaire de cette étape est de transférer de nouvelles propriétés aux ACF : stabilité thermique, résistance chimique, une meilleure conductivité et une stabilité dimensionnelle (Yue & Economy, 2017).

#### 3.2.2.5. Activation

Alors que le matériau en fin de carbonisation présente encore des pores bloqués et des atomes de carbones désorganisés, l'étape d'activation a pour but d'améliorer la distribution des pores et parfois même de les élargir. Comme pour les grains et la poudre de charbon actifs, il existe deux types d'activation :

- L'activation physique durant laquelle le matériau est chauffé entre 700 et 1200 °C dans un environnement oxydant (vapeur, dioxyde de carbone…). La vapeur favorise l'élargissement des pores alors que le dioxyde de carbone permet lui d'obtenir une microporosité plus importante (Yue & Economy, 2017; Salvador, et al., 2008).
- L'activation chimique effectuée à plus basse température (400 – 700 °C) sous atmosphère inerte mais en contact d'un réactif chimique (acides phosphorique, sulfurique, NaOH, KOH…) (Yue & Economy, 2017; Maciá-Agulló, et al., 2007).

L'activation physique sera alors moins onéreuse que l'activation chimique (Park & Kim, 2001). Cependant une meilleure distribution microporeuse sera obtenue par activation chimique (Hassan, et al., 2020).

*Tableau 11 : Comparaison des différents précurseurs pour la fabrication d'ACF*

| Précurseur | Exemple de matériaux | Température carbonisation (°C) | Activation | | | SBET ($m^2/g$) | Volume Microporeux $10^{-6}$ $m^3$ | | Référence |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Réactif | T (°C) | Temps | | | Total | |
| PAN | polyacrylonitrile / mélanges de poix ; Fibres textiles de PAN ; Composites à base de résine phénolique et brais activés | 600 - 1000 | Vapeur, dioxyde de carbone, KOH | 600 - 1000 | 30 min – 5h | 140 – 3388 | 0,22 – 0,55 | 0,32 – 1,11 | (Amaral Jr, et al., 2017; Bui, et al., 2009; An, et al., 2009; Martín-Gullón, et al., 2001) |
| Brai (pétrole et charbon) | Brai à base d'huile anthracénique ; Brai à base de charbon | 900 | Vapeur, KOH, $NH_3$, NaOH | 850 ou 900 | 10 min – 1h | 891 – 3230 | 0,41 – 0,98 | 0,38 – 1,89 | (Torchala, et al., 2015; Díez, et al., 2014; Díez, et al., 2014) |
| Résine phénolique | Novoïd, fibre phénoliques, résine de phénol de type novoïd | 700/850/1000 | Vapeur, eau super critique, dioxyde de carbone, mélange KOH/CF (4:1) | 630-750 ou 600-900 | Entre 1h et 60h | 499 – 1940 | 0,269 – 0,727 | 0,272 – 1,00 | (Salvador, et al., 2008; Ōya, et al., 1993; Xue, et al., 2011) |
| Matière naturelle | Fibres de ramie, Ceiba pentandra (L.) Gaertn. (kapok), huile de palme, tige de coton, coton, Lignine alcaline faiblement sulfonée | 500 - 900 | Vapeur, $ZnCl_2$, $H_2SO_4$, dioxyde de carbone, NaOH, KOH, acide sulfurique, $H_3PO_4$ + microondes | 400-900 | Entre 10min et 2h | 309 – 2087 | 0,044 – 0,89 | 0,26 – 1,973 | (Deng, et al., 2009; Özdemir, et al., 2011; Chung, et al., 2013; Hu & Hsieh, 2013; Lee, et al., 2014) |

### 3.2.3. Utilisation

#### *3.2.3.1. Adsorption de dioxygène de carbone*

Dans le contexte actuel de contrôle des émissions de $CO_2$, les différentes solutions pour le stockage ou l'élimination du $CO_2$ sont l'absorption, l'adsorption, la distillation cryogénique ou les séparations membranaires (Bai, et al., 2015). Les ACF peuvent être utilisées pour stocker le $CO_2$ car leurs capacités d'adsorption sont importantes comparées aux autres adsorbants (silice poreuse, zéolite…). En effet, les ACF possèdent des groupements de surfaces qui favorisent l'adsorption de $CO_2$ (Shen, et al., 2011). A l'aide de fibres de charbon actif, il est possible d'atteindre des capacités d'adsorption du $CO_2$ de l'ordre de 250 $mg_{CO2}/g_{ACF}$ (Hassan, et al., 2020).

#### *3.2.3.2. Adsorption de produits organiques volatiles (VOC)*

Afin d'éliminer les VOC, de nombreuses techniques peuvent être utilisées comme l'oxydation thermique (95-99% d'élimination), l'oxydation catalytique (99-98% d'élimination), la bio-filtration (60-95% d'élimination) ou l'absorption (90-98%) (Khan & Ghoshal, 2000). Il est reconnu que les charbons actifs en grains peuvent éliminer totalement les COV (Chenu, et al., 1998). Or les ACF présentent des performances similaires. Pour le benzène, la capacité peut atteindre 290 $mg/g_{ACF}$ (valeur expérimentale) (Hassan, et al., 2020), ce qui est tout à fait comparable à l'efficacité d'un charbon actif classique (entre 180 et 230 mg/g de charbon actif) (Hindarso, et al., 2001; Wibowo, et al., 2007).

#### *3.2.3.3. Energie et autres applications*

Les ACF peuvent également être utilisées pour le stockage d'énergie. Ce sont des matériaux prometteurs pour la fabrication de condensateurs électrochimiques à doubles couches, électrodes, capteur souples, vêtements intelligents grâce à leurs fortes densités de puissance, leurs résistances à la fatigue et leur surfaces élevées (Hassan, et al., 2020).

#### *3.2.3.4. Traitement de l'eau*

Les ACF peuvent être considérées comme des adsorbants prometteurs d'un point de vue rentabilité, excellente capacité d'adsorption et grande surface spécifique (Cárdenas-López, et al., 2007; Pignon, et al., 2000). En raison de leurs faibles tailles (entre 10 et 40 µm de diamètre)

le rapport volume poreux/surface est bien meilleur que les autres adsorbants. De plus, les fibres sont majoritairement des matériaux microporeux reconnus pour être efficaces pour les molécules de type micropolluants. Pour ce type de molécules, l'utilisation d'adsorbant microporeux permet d'obtenir des cinétiques rapides puisque le transfert interne est plus facilement réalisé (taille adsorbat < taille de pore) (Hassan, et al., 2020). Le Tableau 12 montre quelques exemples d'utilisation des ACF pour la dépollution de l'eau.

Dans ce tableau, les valeurs de quantité maximale adsorbées par les ACF sont très différentes d'une étude à une autre mais les conditions opératoires n'étant pas strictement les mêmes il est difficile de les comparer. Il est tout de même notable que pour chaque étude, les performances des ACF sont supérieures à celles des charbons actifs en grains utilisés comme référence par les différents auteurs.

*Tableau 12 : Exemples d'utilisation des ACF pour la dépollution de l'eau*

| Micropolluant | $S_{BET,ACF}$ ($m^2/g$) | Conditions opératoires | $q_m$ (mg/g) | Références |
|---|---|---|---|---|
| Bleu de méthylène (BM) | 1799,6 | 50 mg ACF; 360 mg/L BM V = 100 mL; T = 25°C | 685,25 | (Wang, et al., 2020) |
| Bisphénol A (BPA) | 2326 | 2 mg ACF ; 1 - 100 mg/L BPA; V = 40 mL; T = 25 °C | 671,2 | (Li, et al., 2015) |
| Bisphénol S (BPS) | 2342 | 2 mg ACF ; 1000 mg/L BPA ou BPS ; V = 1 mL ; T = 15°C | 277,78<br>416,67 | (Srivastava, et al., 2020) |
| Phénol | 1550 | 600 mg ACF ; V = 1 mL, T = 20 °C | 143 | (Brasquet, et al., 1996) |
| Carbamazépine (CBZ)<br>Diclofénac (DCF) | 1615 | 20 mg ACF ; 100 ng/L – 20 mg/L CBZ ou DCF ; V = 1-10L | 0,5 – 1,95<br>1,52 – 1,67 | (Fallou, et al., 2016) |
| Carbamazépine (CBZ)<br>Propranolol (PRO)<br>Diclofénac (DCF) | 1747,6 | 25 mg ACF ; 0,1 mM CBZ, DCF ou PRO ; V = 250 mL ; T = 25°C | 283,2<br>243,8<br>325,8 | (Zhao, et al., 2020) |
| Ciprofloxacine (CIP) | 2326 | 2 mg ACF ; 0,5 – 20 mg/L CIP; V = 40 mL; T = 25 °C | 638,8 | (Li, et al., 2015) |
| | 1499 | Morceau de 200mm de long d'ACF ; 10 mg/L CIP | 41,5 | (Wang, et al., 2018) |

Ces quantités adsorbées peuvent être comparées à celles reportées dans la littérature sur les phénols, famille de composés reconnus pour avoir une très forte affinité avec les charbons actifs. Les quantités maximales adsorbables pour des composés phénolés sont entre 200 et 500 mg/g pour différents types de charbons actifs en grains (Konan, et al., 2019) : on retrouve dans le Tableau 12 des capacités bien supérieures pour certains micropolluants.

## 3.3. Conclusion partielle sur la partie adsorption

L'adsorption est une technique très efficace pour éliminer complètement les micropolluants. Les résultats présentés correspondent à des opérations réalisées en mode discontinu mais dans le domaine du traitement de l'eau, le procédé d'adsorption est réalisé en continu, ce qui permet de produire une eau avec une très faible teneur en molécules indésirables. Parmi les différentes formes de ces adsorbants, les fibres de charbon actif présentent des propriétés très intéressantes pour le traitement d'effluents : surface spécifique très élevée, volume poreux important, distribution de taille de pores restreinte et majoritairement microporeuse, bonne tenue mécanique et thermique, cinétique d'adsorption rapide et capacité d'adsorption élevée.

Dans la partie précédente sur la photocatalyse avec catalyseur supporté, le charbon actif avait été suggéré en tant que support de dépôt possible. Par rapport au métal ou au verre, il présente une surface d'irradiation potentiellement plus élevée surtout s'il est utilisé sous la forme de tissu. De plus, il est un excellent candidat si le procédé choisi est un procédé séquentiel avec une étape de concentration par adsorption suivi d'une étape d'oxydation photocatalytique. Par ce mode de fonctionnement, un matériau hybride constitué de charbon actif avec un dépôt de $TiO_2$ pourrait ainsi permettre de traiter de plus grands flux. La dernière partie de cette étude bibliographique se concentrera donc sur les procédés hybrides couplant adsorption sur charbon actif et photocatalyse.

## 4. Un procédé hybride adsorption/photocatalyse : état de l'art actuel

Pour dégrader ou éliminer différents micropolluants, les procédés photocatalytiques et les procédés d'adsorption présentent d'excellentes performances. Cependant ces procédés, pris individuellement, ont plusieurs inconvénients. La photocatalyse utilise des catalyseurs en poudre à éliminer en fin d'opération et elle ne permet pas de traiter de grandes quantités d'eau polluée. De l'autre côté, l'adsorption n'est pas entièrement satisfaisante car la pollution est déplacée et non détruite, de plus l'adsorbant doit être renouveler régulièrement car il se sature.

De nombreux auteurs ont cherché à combiner ces deux opérations (Tableau 13). Certains ont utilisé de simples mélanges (Matos, et al., 1998; Tsumura, et al., 2002) et avancé un effet de synergie actuellement controversé (Asenjo, et al., 2013). D'autres ont choisi de déposer le $TiO_2$ à la surface du charbon actif afin de concentrer les molécules ciblées à proximité du catalyseur et éliminer l'étape séparative après traitement photocatalytique. Le mécanisme attendu pendant l'irradiation (simultané ou non) est une dégradation des molécules à la surface du catalyseur suivi d'une diffusion des molécules adsorbées de la surface du charbon actif vers les sites de réaction.

Bien que les fibres de charbon actifs ouvrent de nouvelles perspectives en terme de design de réacteur, les matériaux composite ACF/photocatalyseur sont finalement peu étudiés et particulièrement dans le domaine du traitement de l'eau. Dans cette catégorie, on retrouve différents types de fibres comme les tissus commerciaux, les fibres fabriquées à partir de ressources naturelles comme les fibres de noix de coco (Lopes, et al., 2020), les nanotubes de carbone ou les matériaux de type graphène (Awfa, et al., 2018). En ce qui concerne les fibres de charbon actif commerciales, les études sont souvent centrées sur la partie matériau, c'est-à-dire sur la synthèse ou le dépôt du revêtement et sa caractérisation. Les propriétés photocatalytiques sont souvent mises en évidence à petite échelle dans des béchers avec des colorants comme polluants modèles (méthyl orange, bleu de méthylène, jaune 2G, rhodamine …). Divers types de photocatalyseurs sont étudiés, du $TiO_2$ classique (Fu, et al., 2004; Li, et al., 2014), au $TiO_2$ dopé pour augmenter les performances (Shi, 2009) ou pour être actif dans le domaine du visible (Li, et al., 2018; Nguyen, et al., 2019). En général, ces études suivent l'évolution de la concentration au cours du temps pour des mises en œuvre simultanée ou séquentielle (Wang, et al., 2014), la plupart reporte des travaux sur de la réutilisation du matériau sur plusieurs cycles (Yuan, et al., 2005). De manière générale, la conclusion est une

excellente efficacité du matériau catalytique puisque la plupart des auteurs reportent des taux de dégradation supérieur à 95%. Néanmoins, ces performances peuvent diminuer après plusieurs réutilisations. Les bonnes performances de ces matériaux composites pourraient s'expliquer par la nature conductrice des ACF. En effet, au moment où les paires électron/trou se forment, les électrons peuvent être transférés vers la fibre limitant ainsi les recombinaisons paire électron/trou (Cao, et al., 2020). On peut ainsi imaginer que les réactions photocatalytiques avec les électrons libres puissent se produire aussi au niveau de la fibre.

Peu d'auteurs s'intéressent aux intermédiaires réactionnels formés et au suivi de leurs concentrations au cours du temps, la plupart des auteurs choisissent des mesures globales comme le COT, la demande chimique en oxygène (DCO) ou la demande biologique en oxygène (DBO). Yuan et al. (2005) ont étudié la dégradation du bleu de méthylène (BM) par photocatalyse avec un matériau composite ACF/$TiO_2$ obtenu par imprégnation. Ces auteurs ont suivi la concentration en BM et la DCO sur 6 cycles d'utilisation en mode séquentiel, ils ont mis en évidence des taux d'abattement de la DCO entre 95 et 100 %. Par le suivi de la concentration en ion ammonium, ils ont montré que la minéralisation a bien lieu. Par contre, la comparaison des cinétiques d'adsorption sur plusieurs cycles montre que le matériau photocatalytique adsorbe de moins en moins et qu'il n'est ainsi que partiellement régénéré. Liu et al. (2006) ont effectué une étude plus complète avec un tissu de fibres de charbon actif avec dépôt d'un revêtement de $TiO_2$ par CVD. Ils ont étudié la dégradation du colorant jaune 2G dans un réacteur tubulaire avec une boucle de circulation (un seul cycle d'utilisation). A l'aide du suivi de la DCO, la DBO et plusieurs composés inorganiques, ils ont montré que la biodégradabilité du milieu augmentait fortement mais qu'il persistait une part de composés non biodégradables après 9 heures d'irradiation. Li et al. (2014) ont montré un effet de synergie pour ce type de matériau élaboré grâce à une technique de dépôt supercritique. Par suivi de COT, ils ont obtenu une minéralisation complète de l'acide orange 7 alors que l'adsorption seule ou la photocatalyse avec un catalyseur commercial ne le permettait pas.

Ce type de matériau pourrait donc avoir deux intérêts principaux : le charbon actif serait un « réservoir » de molécules à proximité du catalyseur et la présence de la fibre pourrait limiter la recombinaison des paires électron-trou. Ces hypothèses ont été bâties sur un suivi des concentrations en phase liquide mais, à notre connaissance, aucune étude ne s'intéresse aux phénomènes se produisant à la surface du matériau. L'efficacité globale cumule les effets de l'adsorption et de la photocatalyse, il est difficile de juger si l'effet escompté a bien lieu, c'est-à-dire un transfert des molécules des pores vers le catalyseur afin de régénérer in situ le charbon actif.

*Tableau 13 : Exemple de couplages Adsorption sur charbon actif / Photocatalyse*

| Micropolluant | Matériaux | Synthèse | Conditions opératoire | Description procédé | Efficacité (%) | Références |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4-nonylphenol (4-NP) | n-Octyl-grafted - $TiO_2$ | Sol-gel | 6 mg composite 1,8 mg/L 4-NP | 2 h d'adsorption puis 1h irradiation | 40% adsorbés (2h) 100% éliminés | (Inumaru, et al., 2004) |
| Herbicides | Grain de charbon actif + P25-$TiO_2$ et Poudre de charbon actif | - | 10mg/L GCA 1,5 g/L P25 ; 0,05 g/L PAC, [Herbicide]=10 mg/L | Lit fixe de grain de charbon actif Période dans le lit fixe (5 min) puis passage dans un réacteur photocatalytique (5 min) et irradiation (2 h) | 90% d'élimination | (Areerachakul, et al., 2007) |
| Méthylorange (MO) | $Bi_2O_3/TiO_2$/PAC | Imprégnation | 25 mg/L MO 1,0 g/L composite | 6h dans le noir puis UV (350-750 W/m²) | 100% élimination Baisse de 40% en capacité d'adsorption après traitement UV (cycle 2) | (Shang, et al., 2020) |
| Tartrazine (TZ) | $TiO_2$/Charbon actif | MOCVD | 320 mg/L (TZ) 5 g/L composite | Phase d'adsorption (noir – 1J) puis UV (5J – 47,5 W/m²) | 100 % | (Andriantsiferana, et al., 2013) |
| Phénol (P) Méthylorange (MO) | $TiO_2$/ACF | Sol-gel | 80 mg/L (P) 1 g/L $TiO_2$/ACF 120 mg/L MO 1 g/L $TiO_2$/ACF | Adsorption et irradiation en même temps (2 h) | 90% (35% adsorption seule) 98% (25% ads seule) | (Yao, et al., 2010) |
| Bisphénol A (BPA) 2-chlorophenol (2-CP) | La-$TiO_2$/ACF | Sol-gel | 0,1 g La-$TiO_2$/ACF 5 mg/L BPA 0,1 g La-$TiO_2$/ACF 5 mg/L 2-CP | 1 h d'adsorption puis 1 h d'irradiation | 40% par l'adsorption 90% total 50% par l'adsorption 99% total | (Nguyen, et al., 2019) |
| Diclofénac (DFC) | CNT-$TiO_2$ | - | 0,5 g/L CNT-$TiO_2$ 8 mg/L DFC | Irradiation directe | 100% | (Martínez, et al., 2011) |

## Conclusion de l'état de l'art

Il ressort de cet état de l'art que les traitements de l'eau actuels ne permettent pas d'abattre complètement les micropolluants comme les produits pharmaceutiques, pesticides, colorants …. Il faut alors proposer des solutions pour limiter leur présence dans les effluents de sortie des stations d'épuration. Deux procédés ont été retenus : l'adsorption et l'oxydation photocatalytique sous UV. La photocatalyse est très efficace pour la dégradation et la minéralisation de nombreux micropolluants. Cependant, elle nécessite une séparation post-traitement du catalyseur. L'adsorption permet l'élimination de nombreux micropolluants mais l'adsorbant se sature et doit être changé régulièrement. Le couplage de ces deux techniques apparait comme une voie prometteuse. En effet, des matériaux hybrides alliant charbon actif et catalyseur sont régulièrement étudiés dans la littérature. Déposé sur un support adsorbant, l'étape de séparation nécessaire avec un catalyseur en poudre est ainsi inutile. De plus, l'intérêt de ce type de matériau est que les molécules sont concentrées à proximité du catalyseur : pendant la phase d'irradiation les molécules pourraient diffuser vers la surface du catalyseur pour y être dégradées régénérant in situ l'adsorbant.

Suite à cette étude bibliographique, les travaux de cette thèse vont donc porter sur l'élimination d'une molécule de type micropolluant. La famille des médicaments a été identifiée comme une catégorie à cibler car la source de ces molécules est diffuse : l'élimination ne peut se faire qu'en station d'épuration. Parmi les médicaments d'intérêt, la ciprofloxacine, antibiotique de la famille des fluoroquinolones a été sélectionnée car elle se retrouve régulièrement dans les effluents de sortie. Le procédé mis en œuvre est un couplage entre l'adsorption et la photocatalyse. Le photocatalyseur retenu est le $TiO_2$ sous forme anatase et il sera déposé par MOCVD sur des fibres de charbons actifs commerciales.

Dans la suite de ce manuscrit, le matériel, les outils et les méthodes seront d'abord détaillés. Les premiers résultats présentés et discutés concerneront la photocatalyse seule en utilisant deux types de dépôts de $TiO_2$ par MOCVD sur plaque de verre dans un réacteur plan irradié par un panneau de LEDs à 365 nm. Ensuite, plusieurs tissus de fibres de charbon actifs commerciaux seront comparés afin de sélectionner des ACF pertinentes pour effectuer le couplage adsorption/photocatalyse. Enfin le dernier chapitre portera sur le couplage de ces deux procédés en utilisant plusieurs matériaux composite ACF/$TiO_2$.

## Références

Aboussaoud, W., Manero, M.-H., Pic, J.-S. & Debellefontaine, H., 2014. Combined Ozonation Using Alumino-Silica Materials for theRemoval of 2,4-Dimethylphenol from Water. *Ozone Science and Engineering,* 36(3), pp. 221-228.

Aharoni, C. & Ungarish, M., 1977. Kinetics of activated chemisorption. Part 2.—Theoretical models. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases,* Volume 73, pp. 456-464.

Ahmad, R. et al., 2016. Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* Volume 4, pp. 4143-4164.

Akhavan, O., 2009. Lasting antibacterial activities of Ag–$TiO_2$/Ag/a-$TiO_2$ nanocomposite thin film photocatalysts under solar light irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science,* 336(1), pp. 117-124.

Alalm, M. G., Tawfik, A. & Ookawara, S., 2016. Enhancement of photocatalytic activity of $TiO_2$ by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* Volume 4, pp. 1929-1937.

Al-Ghouti, M. A. & Da'ana, D. A., 2020. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials,* Volume 293, p. 122383.

Al-Maadheed, S., Goktepe, I., Latiff, A. B. A. & Shomar, B., 2019. Antibiotics in hospital effluent and domestic wastewater treatment plants in Doha, Qatar. *Journal of Water Process Engineering,* Volume 28, pp. 60-68.

Al-Mamun, M., Kader, S., Islam, M. & Khan, M., 2019. Photocatalytic activity improvement and application of UV-$TiO_2$ photocatalysis in textile wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 7(103248).

Amaral Jr, M. et al., 2017. Production and characterization of activated carbon Fiber from textile PAN Fiber. *Journal Aerosp. Technol. Manag.,* Volume 9, pp. 423-430.

Andriantsiferana, C., Mohamed, E. F. & Delmas, H., 2013. Photocatalytic degradation of an azo-dye on $TiO_2$/activated carbon composite material. *Environmental Technology,* pp. 1-9.

Andriantsiferana, C., Mohamed, E. F. & Delmas, H., 2015. Sequential adsorption photocatalytic oxidation process for wastewater treatment using a composite material $TiO_2$/activated carbon. *Environmental Engineering Research,* 20(2), pp. 181-189.

An, H., Feng, B. & Su, S., 2009. CO2 capture capacities of activated carbon fibre-phenolic resin composites. *Carbon,* 47(10), pp. 2396-2405.

Areerachakul, N., Vigneswaran, S., Ngo, H. H. & Kandasamy, J., 2007. Granular activated carbon (GAC) adsorption-photocatalysis hybrid system in the removal of herbicide from water. *Separation and Purification Technology,* 55(2), pp. 206-211.

Asenjo, N. G. et al., 2013. Correct use of the Langmuir–Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Carbon,* Volume 55, pp. 62-69.

Ateia, M. et al., 2020. Modeling the degradation and disinfection of water pollutants by. *Science of the Total Environment,* Volume 698, pp. 1-16.

Awfa, D. et al., 2018. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products in water treatment using carbonaceous-$TiO_2$ composites: A critical review of recent literature. *Water Research,* Volume 142, pp. 26-45.

Bahnelann, D., 2004. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy,* Volume 77, pp. 445-459.

Bai, B. C. et al., 2015. Effects of surface chemical properties of activated carbon fibers modified by liquid oxidation for CO2 adsorption. *Applied Surface Science,* Volume 353, pp. 158-164.

Bansal R.C., Donnet JB. & Stoeckli F., 1988. *Active Carbon.* New York: Marcel Decker.

Baranowska-Wójcik, E., Szwajgier, D., Oleszczuk, P. & Winiarska-Mieczan, A., 2020. Effects of Titanium Dioxide Nanoparticles Exposure on Human Health—a Review. *Biological trace element research,* 193(1), pp. 118-129.

Bashir, Z., 1991. A critical review of the stabilisation of polyacrylonitrile. *Carbon,* 29(8), pp. 1081-1090.

Batault, F. et al., 2017. How chemical and physical mechanisms enable the influence of the operating conditions in a photocatalytic indoor air treatment device to be modeled. *Chemical Engineering Journal,* Volume 307, pp. 766-775.

Beckwith, R., 2011. Carbon Capture and Storage: A Mixed Review. *Journal of Petroleum Technology,* 63(11), pp. 42-45.

Bento, R. T., Correa, O. V. & Pillis, M. F., 2019. Photocatalytic activity of undoped and sulfur-doped $TiO_2$ films grown by MOCVD for water treatment under visible light. *Journal of the European Ceramic Society,* Volume 39, pp. 3498-3504.

Birch, G. F. et al., 2015. Emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, a food additive and pesticides) in waters of Sydney estuary, Australia. *Marine Pollution Bulletin,* 97(1-2), pp. 56-66.

Boehm HP., 1994. *Some aspect of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons*. s.l.:Carbon.

Botero-Coy, A. M. et al., 2018. An investigation into the occurence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater. *Science of The Total Environment,* Volume 642, pp. 842-853.

Brame, J., Long, M., Li, Q. & Alvarez, P. J., 2015. Inhibitory effect of natural organic matter or other background constituents on photocatalytic advanced oxidation processes: Mechanistic model development and validation. *Water Research,* Volume 84, pp. 362-371.

Brasquet, C., Roussy, J., Subrenat, E. & Le Cloirec, P. A., 1996. Adsorption of micropollutants onto fibrous activated carbon: Association of Ultrafiltration and fibers. *Water Science and Technology,* 34(9), pp. 215-222.

Briand, C. et al., 2018. *Que sait-on des micropolluants dans les eaux urbaines ?.* s.l.:ARCEAU IdF; AFB - Agence française pour la biodiversité.

Brillas, E., 2020. A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. *Chemosphere,* Volume 250, p. 126198.

Brillas, E., Sirés, I. & Oturan, M. A., 2009. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews,* 109(12), pp. 6570-6631.

Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society,* 60(309).

Brus, L., 1986. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. *Journal Phys. Chem.,* Volume 90, pp. 2555-2560.

Bui, N.-N.et al., 2009. Activated carbon fibers from electrospinning of polyacrylonitrile/pitch blends. *Carbon,* 47(10), pp. 2538-2539.

Burchell, T., Contescu, C. & Gallego, N., 2017. Chap12. Activated carbon fibers for gaz storage. Dans: J. Chen, éd. *Activated Carbon Fibers and Textiles.* Oxford: Woodhead Publishing, pp. 305-335.

Cabrera-Reina, A. et al., 2019. $TiO_2$ photocatalysis under natural solar radiation for the degradation of the carbapenem antibiotics imipenem and meropenem in aqueous solutions at pilot plant scale. *Water Research,* Volume 166, p. 115037.

Cao, N. et al., 2020. A three-layer photocatalyst carbon fibers/$TiO_2$ seed/$TiO_2$ nanorods with high photocatalytic degradation under visible light. *Applied Surface Science,* Volume 530.

Cárdenas-López, C., Camargo, G., Giraldo, L. & Moreno-Piraján, J., 2007. Design of an adsorbent employing activated carbon fiber to remove lead. *Eclética Química,* Volume 32, pp. 61-71.

Carvalho Cardoso, J., Lucchiari, N. & Valnice Boldrin Zanoni, M., 2015. Bubble annular photoeletrocatalytic reactor with $TiO_2$ nanotubes arrays applied in the textile wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 3(2), pp. 1177-1184.

Çelebi, O., Üzüm, C., Shahwan, T. & Erten, H. N., 2007. A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba2+ ions on nanoparticles of zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials,* 148(3), pp. 761-767.

Chang, C.-Y. & Wu, N.-L., 2010. Process Analysis on Photocatalyzed Dye Decomposition for Water Treatment with $TiO_2$-Coated Rotating Disk Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.,* Volume 49, pp. 12173-12179.

Chen, J. Y., 2017. *Activated Carbon Fiber and Textiles.* Oxford: Woodhead Publishing.

Chen, Q., Wu, S. & Xin, Y., 2016. Synthesis of Au–CuS–$TiO_2$ nanobelts photocatalyst for efficient photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline. *Chemical Engineering Journal,* Volume 302, pp. 377-387.

Chenu, M., Bouzaza, A., Wolbert, D. & Laplanche, A., 1998. Adsorption of Volatile Organic Compounds (VOC) Mixtures onto Activated Carbon. Experimental Study and Simulation of Multicomponent Adsorption. *Environmental Technology,* 19(10), pp. 1029-1038.

Chocat, B., Perrodin, Y., Orias, F. & Brelot, E., 2014. *Nos médicaments peuvent-ils être dangereux,* Lyon: Méli Mélo - Démêlons les fils de l'eau.

Chong, M. N., Zhu, H. & Jin, B., 2010. Response surface optimization of photocatalytic process for degradation of Congo Red using H-titanate nanofiber catalyst. *Chemical Engineering Journal,* 156(2), pp. 278-285.

Chung, J. et al., 2013. Synthesis and characterization of activated hollow carbon fibers from Ceiba pentandra (L.) Gaertn. (kapok). *Materials Letters,* Volume 93, pp. 401-403.

Clara, M. et al., 2005. The solids retention time - a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Research,* 39(1), pp. 97 - 106.

Cleuvers, M., 2003. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assesment of combination effects. *Toxicology Letters,* Volume 142, pp. 185-194.

Da Montta Sobrinho, M. A., 2001. *Applications de l'analyse d'image à la caractérisation de la microfaune de stations d'épuration des eaux usées.* s.l.:Institut National Polytechnique de Lorraine.

Danish, M., Hashim, R., Mohamad Ibrahim, M. N. & Sulaiman, O., 2013. Characterization of Physically Activated Acacia mangium Wood-Based Carbon for the Removal of Methyl Orange Dye. *Bioresources,* 8(3), pp. 4323-4339.

De Laat, J., 2018. *Encyclopédie de l'environnement.* [En ligne] Available at: https://www.encyclopedie-environnement.org/eau/pourquoi-comment-traiter-eaux-usees-urbaines/
[Accès le 10 novembre 2020].

De Lasa H., Serrano B. & Salaices M., 2005. *Photocatalytic reaction engineering.* New York: Springer Science & Business Media Inc..

Deng, H., Yang, L., Tao, G. & Dai, J., 2009. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation—Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials,* 166(2-3), pp. 1514-1521.

Dewil, R., Mantzavinos, D., Poulios, I. & Rodrigo, M. A., 2017. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management,* Volume 195, pp. 93-9.

Dezani, C., 2020. *Photocatalyse hétérogène en réacteurs ouverts pour la gestion de la ressource solaire : expérimentations sur différents médias et modélisation.* Perpignan: Université de Perpignan Via DOMITIA, Energie et Environnement, ED305.

Díez, N. et al., 2014. Tailoring micro-mesoporosity in activated carbon fibers to enhance SO2 catalytic oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science,* Volume 428, pp. 36-40.

Díez, N. et al., 2014. Activated carbon fibers prepared directly from stabilized fibers for use as electrodes in supercapacitors. *Materials Letters,* Volume 136, pp. 214-217.

Do, D. D., 1998. Series on Chemical Engineering. Dans: *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinectics.* s.l.:Imperial College Press, pp. 1-10.

Dubinin, M. M., 1969. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chemical Reviews,* 60(2), pp. 235-241.

Dulian, P. et al., 2019. Photocatalytic methylene blue degradation on multilayer transparent $TiO_2$ coatings. *Optical Materials,* Volume 90, pp. 264-272.

Duminica, F.-D., Maury, F. & Hausbrand, R., 2007. Growth of $TiO_2$ thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications. *Surface and Coatings Technology,* 201(22-23), pp. 9304-9308.

Duminica, F.-D., Maury, F. & Hausbrand, R., 2007. N-doped $TiO_2$ coatings grown by atmospheric pressure MOCVD for visible light-induced photocatalytic activity. *Surface and Coatings Technology,* 201(22-23), pp. 9349-9353.

El-Sayed Y. & Bandosz TJ., 2004. Adsorption of valeric acid from aqueoussolution onto activated carbons: role of surface basic Sites. *J. Colloid Interf. Sci.*, Volume 273, pp. 64-72.

Escolà Casas, M. et al., 2015. Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by staged Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR). *Water Research,* Volume 83, pp. 293-302.

Eskizeybek, V. et al., 2012. Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations. *Applied Catalysis B: Environmental,* Volume 119-120, pp. 197-206.

Eswar, N. K., Singh, S. A. & Madras, G., 2018. Photoconductive network structured copper oxide for simultaneous photoelectrocatalytic degradation of antibiotic (tetracycline) and bacteria (E. coli). *Chemical Engineering Journal,* Volume 332, pp. 757-774.

Everett D.H., 1972. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure and Applied Chemistry, The Scientific Journal of IUPAC*, 31(4), pp. 577-638.

Fallou, H. et al., 2016. Adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon fiber cloths – Modeling and extrapolation of adsorption isotherms at very low concentrations. *Journal of Environmental Management,* Volume 166, pp. 544-555.

Fathollahi, B., Jones, B. W., Chau, P. C. & White, J. L., 2005. Injection and stabilization of mesophase pitch in the fabrication of carbon–carbon composites. Part III: Mesophase stabilization at low temperatures and elevated oxidation pressures. *Carbon,* 43(1), pp. 143-151.

Fernández-López, C., Guillén-Navarro, J. M., Padilla, J. J. & Parsons, J. R., 2016. Comparison of the removal efficiencies of selected pharmaceuticals in wastewater treatment plants in the region of Murcia, Spain. *Ecological Engineering,* Volume 95, pp. 811-816.

Fierro V., Torné-Fernández V. & Celzard A., 2007. Highly microporous carbons prepared by activation of kraft lignin with KOH. *in Studies in Surface Science and Catalysis,* pp. 607-614.

Foo, K. Y. & Hameed, B. H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal,* 156(1), pp. 2-10.

Fost, S. D. & Aly, O. M., 1986. *Adsorption Processes for Water Treatment.* 1st Edition éd. USA: Butterworth-Heinemann.

Fox M.A. & Dulay M.T., 1993. Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.,* 93(1), pp. 341-357.

Freundlich, H., 1926. *Colloid and capillary chemistry.* London: Methuen.

Fu, P., Luan, Y. & Dai, X., 2004. Preparation of activated carbon fibers supported $TiO_2$ photocatalyst and evaluation of its photocatalytic reactivity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,* 221(1-2), pp. 81-88.

Furusawa, T. & Smith, J. M., 1973. Diffusivities from dynamic adsorption data. *AIChE Journal,* 19(2), pp. 401-403.

Gasperi, J. et al., 2013. *Micropolluants dans les eaux pluviales urbaines : concentrations, flux et contributions atmosphériques. Résultats des campagnes de mesure sur trois bassins versants,* s.l.: ANR INOGEV : Innovations pour une Gestion durable de l'Eau en Ville, Tâche 3, Rapport de sous-tâche.

Ghatak, H. R., 2014. Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Biorecalcitrant Organics in Wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology,* 44(11), pp. 1167-1219.

Gholitabar, S. & Tehermansouri, H., 2017. Kinetic and multi-parameter isotherm studies of picric acid removal from aqueous solutions by carboxylated multi-walled carbon nanotubes in the presence and absence of ultrasound. *Carbon letters,* 22(1), pp. 14-24.

Göbel, A. et al., 2007. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment,* 372(2-3), pp. 361-371.

Gong, Y. et al., 2018. All-solid-state Z-scheme CdTe/$TiO_2$ heterostructure photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic degradation of antibiotic waste water. *Chemical Engineering Journal,* Volume 350, pp. 257-267.

González-Hernández, Y. et al., 2019. Stoichiometry and kinetics of hospital wastewater treatment in a submerged membrane bioreactor. *Desalination and Water Treatment,* Volume 164, pp. 18-30.

Gonzalez Labrada, K., 2018. *Dégradation du paracétamol et de la ciprofloxacine par des procédés.* s.l.:Thèse, Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse.

González-Labrada, K. et al., 2018. Enhancement of ciprofloxacin degradation in aqueous system by heterogeneous catalytic ozonation. *Environmental Science and Pollution Research,* pp. 1-10.

Gupa V.K. & Ali I., 2013. *Environmental Water: Advances in treatment, remediation and recycling.* Oxford: Elsevier.

Haarstrick, A., Kut, O. M. & Heinzle, E., 1996. $TiO_2$-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor. *Environ. Sci. Technol.,* Volume 30, pp. 817-824.

Haimour N.M. & Emeish S., 2006. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. *Waste Manag.,* 26(6), pp. 651-660.

Hakki, H. K., Allahyari, S., Rahemi, N. & Tasbihi, M., 2018. The role of thermal annealing in controlling morphology, crystal structure and adherence of dip coated $TiO_2$ film on glass and its photocatalytic activity. *Materials Science in Semiconductor Processing,* Volume 85, pp. 24-32.

Hassani, A. & Khataee, A., 2017. Chap 10. Activated carbon fiber for environmental protection. Dans: J. Chen, éd. *Activated Carbon Fibers and Textiles.* Oxford: Woodhead Publishing, pp. 245-280.

Hassan, M. F. et al., 2020. Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications - A comparative review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* Volume 145, p. 104715.

Herrman J.-M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and application to the removal ofvarious types of aqueous polluants. *Catalysis Today,* 53(1), pp. 115-129.

Herrmann, J.-M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today,* 53(1), pp. 115-129.

Hindarso, H. et al., 2001. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. *Journal of Chemical Engineering Data,* Volume 46, pp. 788-791.

Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. & Bahnemann D.W., 1995. Environmental application of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.,* 95(1), pp. 69-96.

Horsfall Jnr, M. & Spiff, A. I., 2005. Equilibrium Sorption Study of Al3+, Co2+ and Ag+ in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin (Telfairia Occidentalis HOOK f) Waste Biomass. *Acta Chim. Slov,* Volume 52, pp. 174-181.

Ho, Y.-S. & McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry,* 34(5), pp. 451-465.

Ho, Y., Porter, J. & McKey, G., 2002. Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. *Water, Air, and Soil Pollution,* Volume 141, pp. 1-33.

Hu, S. & Hsieh, Y.-L., 2013. Ultrafine microporous and mesoporous activated carbon fibers from alkali lignin. *Journal of Materials Chemistry A,* Volume 1, pp. 11279-11288.

Inumaru, K., Murashima, M., Kasahara, T. & Yamanaka, S., 2004. Enhanced photocatalytic decomposition of 4-nonylphenol by surface-organografted $TiO_2$: a combination of molecular selective adsorption and photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental,* 52(4), pp. 275-280.

Khan, F. I. & Ghoshal, A. K., 2000. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries,* Volume 13, pp. 527-545.

Khan, N. A. et al., 2020. Occurrence, sources and conventional treatment techniques for various antibiotics present in hospital wastewaters: A critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry,* Volume 129, p. 115921.

Konan, A. T. S., 2019. *Couplage adsorption/procédés d'oxydation avancée pour l'élimination du 2,4-Diméthylphénol en milieu aqueux.* s.l.:Thèse, Génie des Procédés et de l'Environnement.

Konan, A. T. S. et al., 2019. Low-cost activated carbon for adsorption and heterogeneous ozonation of phenolic wastewater. *Desalination and Water Treatment,* Volume 163, pp. 336-346.

Krzeminski, P. et al., 2019. Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review. *Science of the Total Environment,* Volume 648, pp. 1052-1081.

Kundu, S. & Gupta, A. K., 2006. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. *Chemical Engineering Journal,* 122(1-2), pp. 93-106.

Lagergren, S., 1898. About theory of so-called adsorption of soluble substances. *KUNGLIGA SVENSKA VETENSKAPSAKADEMIENS HANDLINGAR,* 24(4), pp. 1-39.

Langmuir, I., 1916. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS.. *Journal of the American Chemical Society,* 38(11), pp. 2221-2295.

Launay, M. A., Dittmer, U. & Steinmetz, H., 2016. Organic micropollutants discharged by combined sewer overflows - Characterisation of pollutant sources and stormwater-related processes. *Water Research,* Volume 104, pp. 82-92.

Le Roux, H. & Glasser, L., 1997. Transferable potentials for the Ti-O system. *Journal of Materials Chemistry,* Volume 7, pp. 843-851.

Lee, T. et al., 2014. Combustion and pyrolysis of activated carbon fibre from oil palm empty fruit bunch fibre assisted through chemical activation with acid treatment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* Volume 110, pp. 408-418.

Légifrance, 2 février 1998. Mise à jour le 25 juin 2018. *Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation, Article 32.* [En ligne]
Available at: https://www.legifrance.gouv.fr/loda/article_lc/LEGIARTI000037319686/2020-09-24
[Accès le Juillet 2020].

Leung, H. W. et al., 2012. Distribution, fate and risk assessment of antibiotics in sewage treatment plants in Hong Kong, South China. *Environment International,* Volume 42, pp. 1-9.

Lévi, Y., 2020. Contamination des eaux par les résidus de médiaments et stratégies de prévention. *Actualités pharmaceutiques,* Issue 594, pp. 18-23.

Lhomme, L., Brosillon, S. & Wolbert, D., 2007. Photocatalytic degradation of a triazole pesticide, cyproconazole, in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* 188(1), pp. 34-42.

Li Y., Li X., Li J. & Yin J., 2006. Photocatalytic degradation of methyl orange by $TiO_2$-coated activated carbon and kinetic study. *Water Reasearch,* Volume 40, pp. 1119-1126.

Li, M., Zhang, X., Liu, Y. & Yang, Y., 2018. Pr3+ doped biphasic $TiO_2$ (rutile-brookite) nanorod arrays grown on activated carbon fibers: Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties. *Applied Surface Science,* Volume 440, pp. 1172-1180.

Li, S. & Hu, J., 2018. Transformation products formation of ciprofloxacin in UVA/LED and UVA/LED/$TiO_2$ systems: Impact of natural organic matter characteristics. *Water Research,* Volume 132, pp. 320-330.

Li, S. & Hu, J., 2018. Transformation products formation of ciprofloxacin in UVA/LED and UVA/LED/$TiO_2$ systems: Impact of natural organic matter characteristics. *Water Research,* Volume 132, pp. 320-330.

Li, X. et al., 2015. Adsorption of ciprofloxacin, bisphenol and 2-chlorophenol on electrospun carbon nanofibers: In comparison with powder activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science,* Volume 447, pp. 120-127.

Li, Y. et al., 2014. Controlled fabrication of ordered mesoporous titania/carbon fiber composites with high photoactivity: Synergistic relationship between surface adsorption and photocatalysis. *Chemical Engineering Journal,* Volume 243, pp. 108-116.

Li, Y. et al., 2008. Kinetic study and model of the photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) by a $TiO_2$-coated activated carbon catalyst: effects of initial RhB content, light intensity and $TiO_2$ content in the catalyst. *Chemical Engineering Journal,* 142(2), pp. 147-155.

Lopes, F. C. S. et al., 2020. Ag/$TiO_2$ photocatalyst immobilized onto modified natural fibers for photodegradation of anthracene. *Chemical Engineering Science,* Volume 227.

Luo, Y. et al., 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,* Volume 473-474, pp. 619-641.

Maciá-Agulló, J. A., Moore, B. C., Cazorla-Amorós, D. & Linares-Solano, A. J., 2007. Influence of carbon fibres crystallinities on their chemical activation by KOH and NaOH. *Microporous and Mesoporous Materials,* 191(3), pp. 397-405.

Malato, S., 1999. *Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water.* Madrid, Spain: Editorial CIEMAT.

Margot, J. et al., 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon. *Science of the total Environment,* Volume 461-462, pp. 480-498.

Martin M.J., Artola A., Balaguer M.D. & Rigola M., 2003. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chem. Eng. J.,* 94(3), pp. 231-239.

Martínez, C. et al., 2011. Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials. *Applied Catalysis B: Environmental,* 107(1-2), pp. 110-118.

Martín-Gullón, I., Andrews, R. J., Jagtoyen Mazzetti, M. & Derbyshire, F. J., 2001. PAN-based activated carbon fiber composites for sulfur dioxide conversion: influence of fiber activation method. *Fuel,* 80(7), pp. 969-977.

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(3-4), pp. 281-291.

Matthews, R. W., 1986. Photo-oxidation of organic material in aquaous suspensions of titanium dioxide. *Water Research,* 20(5), pp. 569-578.

Maudhuit, A. et al., 2011. Adsorption phenomena in photocatalytic reactions: The case of toluene, acetone and heptane. *Chemical Engineering Journal,* 170(2-3), pp. 464-470.

McKay G., 1982. Adsorption of dyestuffs from aqueous solution with activated carbon: equilibrium and batch contact time studies. *J. Chem. Tech. Biotech.,* Volume 32, pp. 759-772.

Meagher, E. & Lager, G., 1979. Polyhedral thermal expansion in the $TiO_2$ polymorphs: refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature. *Canadian Mineralogist,* Volume 17, pp. 77-85.

Melin, T. et al., 2006. Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. *Desalination,* 187(1-3), pp. 271-282.

Merle , T., 2009. *Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes.* Toulouse: INSA Toulouse - Génie des procédés de l'environnement.

Miquelot, A. et al., 2019. $TiO_2$ nanotree films for the production of green $H_2$ by solar water splitting: From microstructural and optical characteristics to the photocatalytic properties. *Applied Surface Science,* Volume 494, pp. 1127-1137.

Mnif, W., Pillon, A., Balaguer, P. & Bartegi, A., 2007. Les perturbateurs endocriniens xénooestrogéniques : mécanismes moléculaires et méthodes de détection. *Therapies,* 62(5), pp. 369-386.

Mohamed, E. F., 2011. *Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation.* s.l.:Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse.

Morasch, B. et al., 2010. Occurence and fate of micropolluants in the Vidy Bay of Lake Geneva, Switzerland. Part II: Micropollutant removal between wastewater and raw drinking water. *Environmental Toxicology and Chemistry,* 29(8), pp. 1658-1668.

Moreno-Piraján J.C. & Giraldo L., 2010. Study of activated carbons by pyrolysis of cassava peel in the presence of chloride zinc. *J. Anal. Appl. Pyrolysis,* 87(2), pp. 288-290.

Natarajan, K., Natarajan, T. S., Bajaj, H. & Tayade, R. J., 2011. Photocatalytic reactor based on UV-LED/$TiO_2$ coated quartz tube for degradation of dyes. *Chemical Engineering Journal,* Volume 178, pp. 40-49.

Nguyen, T. D. et al., 2019. Combination of La-$TiO_2$ and activated carbon fiber for degradation of toxic organic pollutants under the visible light. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 7(3), p. 103180.

Nguyen, T. D. et al., 2019. Combination of La-$TiO_2$ and activated carbon fiber for degradation of toxic organic pollutants under the visible light. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 7(3).

Nidheesh, P. V. & Rajan, R., 2016. Removal of rhodamine B from a water medium using hydroxyl and sulphate radicals generated by iron loaded activated carbon. *RSC Advances,* Volume 6, pp. 5330-5340.

Norzita, N. & Jamaludin, S., 2005. EFFECTS OF PH ON ETHANOL PHOTOCATALYTIC OXIDATION USING $TIO_2$ AND ZEOLITE 13X AS CATALYST. *jurnal Teknology,* Volume 43, pp. 27-38.

Oertel, R., Baldauf, J. & Rossmann, J., 2018. Development and validation of a hydrophilic interaction liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the quantification of the antidiabetic drug metformin and six others pharmaceuticals in wastewater. *Journal of Chromatography A,* Volume 1556, pp. 73-80.

Ollis, D. F., 1985. Contaminant degradation in water. *Environmental Science & Technology,* Volume 19, pp. 480-484.

Orona Návar, C. et al., 2020. Removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) and bacteria inactivation from urban wastewater effluents by UVA-LED photocatalysis with Gd3+ doped BiVO4. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* p. 104540.

Ōya, A., Yoshida, S., Iizuka, T. & Makiyama, N., 1993. Antibacterial activated carbon fiber derived from phenolic resin containing silver nitrate. *Carbon,* 31(1), pp. 71-73.

Özdemir, M., Bolgaz, T., Saka, C. & Şahin, Ö., 2011. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalks in a two-stage process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* 92(1), pp. 171-175.

Pandolfo, A. & Hollenkamp, A., 2006. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal Power Sources,* 157(1), pp. 11-27.

Parker, J. & Garth, R., 1995. Optimum Isotherm Equation and Thermodynamic Interpretation for Aqueous 1,1,2-Trichloroethene Adsorption Isotherms on Three Adsorbents. *Adsorption,* 1(2), pp. 113-132.

Park, S.-J. & Kim, K.-D., 2001. Influence of activation temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites. *Carbon,* 39(11), pp. 1741-1746.

Paul, T., Dodd, M. C. & Strathmann, T. J., 2010. Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: Transformation products and residual antibacterial activity. *Water Research,* 44(10), pp. 3121-3132.

Pereira, V. J. et al., 2012. Integration of nanofiltration, UV photolysis, and advanced oxidation processes for the removal of hormones from surface water sources. *Separation and Purification Technology,* Volume 95, pp. 89-96.

Pérez-Estrada, L. A. et al., 2005. Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. *Catalysis Today,* 101(3-4), pp. 219-226.

Petrie, B., Barden, R. & Kasprzyk-Hordern, B., 2015. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research,* pp. 3-27.

Pignon, H., Brasquet, C. & Le Cloirec, P., 2000. Coupling ultrafiltration and adsorption onto activated carbon cloth: application to the treatment of highly coloured wastewaters. *Water Science & Technology,* 42(5-6), pp. 355-362.

Prasad, R. K. & Srivastava, S. N., 2009. Sorption of distillery spent wash onto fly ash: Kinetics and mass transfer studies. *Chemical Engineering Journal,* 146(1), pp. 90-97.

Qu J., 2008. Research progress of novel adsorption processes in water purification : A review. *Journal of environmental Sciences,* Volume 20, pp. 1-11.

Radovic L.R., Moreno-Castilla C. & Rivera-Utrilla J., 2001. Carbon materials as adsorbents in aqueous solution. Dans: *Chemistry and Physics of Carbon.* New York: Marcel Dekker.

Rameshkumar, S., Henderson, R. & Padamati, R. B., 2020. Improved Surface Functional and Photocatalytic Properties of Hybrid ZnO-MoS2-Deposited Membrane for Photocatalysis-Assisted Dye Filtration. *Membranes,* 10(5), p. 106.

Ritchie, A. G., 1977. Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases,* Volume 73, pp. 1650-1653.

Rizzo, L. et al., 2009. *Water Research,* Volume 43, pp. 979-988.

Rudzinski, W. & Plazinski, W., 2006. Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A Theoretical Development of the Empirical Pseudo-First and Pseudo-Second Order Kinetic Rate Equations, Based on Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport. *The Journal of Physical Chemistry B,* 110(33), pp. 16514-16525.

Rudzinski, W. & Plazinski, W., 2007. Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces: On the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models. *Applied Surface Science,* Volume 253, pp. 5827-5840.

Ruthven D.M., 1984. *Principles of adsorption and adsorption processes.* New York: John Wiley & Sons.

Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R. & Fard, N. E., 2015. Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering,* Volume 32, pp. 787-799.

Sahel, K. et al., 2010. Photocatalytic degradation of a mixture of two anionic dyes: Procion Red MX-5B and Remazol Black 5 (RB5). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* 212(2-3), pp. 107-112.

Salvador, F., Sánchez-Montero, J., Montero, J. & Izquierdo, C., 2008. Activated Carbon Fibers Prepared from a Phenolic Fiber by Supercritical Water and Steam Activation. *The Journal of Physical Chemistry C,* 112(50), pp. 20057-20064.

Sarantopoulos, C., 2007. *Photocatalyseurs à base de $TiO_2$ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux.* [En ligne] Available at: http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000545/ [Accès le 13 02 2020].

Sarantopoulos, C. et al., 2009. Microfibrous $TiO_2$ supported photocatalysts prepared by metal-organic chemical vapor infiltration for indoor air and waste water purification. *Applied Catalysis B: Environmental,* 91(1-2), pp. 225-233.

Schiemann, D., Alphonse, P. & Taberna, P.-L., 2013. Synthesis of high surface area $TiO_2$ coatings on stainless steel by electrophoretic deposition. *Journal of Materials Research,* 28(15), pp. 2023-2030.

Schwarz H. A. & Dodson R. W., 1984. Equilibrium between hydroxyl radicals and thallium(II) and the oxidation potential of hydroxyl(aq). *The Journal of Physical Chemistry,* 88(16), pp. 3643-3647.

Shahbeig, H. et al., 2013. A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. *World Journal of Modelling and Simulation,* 9(4), pp. 243-254.

Shang, Y. et al., 2020. Optimized photocatalytic regeneration of adsorption-photocatalysis bifunctional composite saturated with Methyl Orange. *Journal of Environmental Sciences,* Volume 94, pp. 40-51.

Shen, W. et al., 2011. Hierarchical porous polyacrylonitrile-based activated carbon fibers for CO2 capture. *Journal of Materials Chemistry,* Volume 21, pp. 14036-14040.

Shi, J.-w., 2009. Preparation of Fe(III) and Ho(III) co-doped TiO 2 films loaded on activated carbon fibers and their photocatalytic activities. *Chemical Engineering Journal,* 151(1), pp. 241-246.

Sing K.S.W., et al., 1985. Reporting physisoption date for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and prosity. *Pure & Appl. Chem.,* 57(4), pp. 603-619.

Sobkowski, J. & Czerwiński, A., 1974. Kinetics of carbon dioxide adsorption on a platinum electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry,* 55(3), pp. 391-397.

Sorescu, A.-A., Nuţă, A. & Ion, R.-M., 2018. *Nanomaterials for the detection and removal of pollutants from wastewater.* Zilina, Slovakia, The 6th year of International Virtual Conference on Advanced Scientific Results (SCIECONF-2018).

Srivastava, A. et al., 2020. Effective elimination of endocrine disrupting bisphenol A and S from drinking water using phenolic resin-based activated carbon fiber: Adsorption, thermodynamic and kinetic studies. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management,* Volume 14, p. 100316.

Suhadolnik, L. et al., 2019. Continuous photocatalytic, electrocatalytic and photo-electrocatalytic degradation of a reactive textile dye for wastewater-treatment processes: Batch, microreactor and scaled-up operation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* Volume 72, pp. 178-188.

Sundar, K. P. & Kanmani, S., 2020. Progression of Photocatalytic reactors and it's comparison: A review. *Chemical Engineering Research and Design,* Volume 154, pp. 135-150.

Sutisna, et al., 2017. Prototype of a flat-panel photoreactor using $TiO_2$ nanoparticles coated on transparent granules for the degradation of Methylene Blue under solar illumination. *Sustainable Environment Research,* 27(4), pp. 172-180.

Suwannaruang, T. et al., 2020. Visible light-induced degradation of antibiotic ciprofloxacin over Fe–N–$TiO_2$ mesoporous photocatalyst with anatase/rutile/brookite nanocrystal mixture. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* Volume 391, p. 112371.

Swope, R., Smyth, J. & Larson, A., 1995. H in rutile-type compounds: I. Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile. *American Mineralogist,* Volume 80, pp. 448-453.

Syam Babu, D., Srivastava, V. K., Nidheesh, P. V. & Suresh Kumar, M., 2019. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. *Science of the Total Environment,* Volume 696, p. 133961.

Ternes, T. A. et al., 2002. Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environmental Science Technology,* 36(17), pp. 3855-3863.

Thukkaram, M. et al., 2020. Antibacterial activity of a porous silver doped $TiO_2$ coating on titanium substrates synthesized by plasma electrolytic oxidation. *Applied Surface Science,* Volume 500, p. 144235.

Torchala, K., Kierzek, K., Gryglewicz, G. & Machnikiwski, J., 2015. Narrow-porous pitch-based carbon fibers of superior capacitance properties in aqueous electrolytes. *Electrochim. Acta,* Volume 167, pp. 348-356.

Tsumura, T. et al., 2002. Composites between photoactive anatase-type $TiO_2$ and adsorptive carbon. *Applied Surface Science,* 196(1-4), pp. 429-436.

Tsuru, T., Kan-no, T., Yoshioka, T. & Asaeda, M., 2003. A photocatalytic membrane reactor for gas-phase reactions using porous titanium oxide membranes. *Catalysis Today,* 82(1-4), pp. 41-48.

Velichkova, F. A., 2014. *Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques.* s.l.:Thèse, Génie des Procédés et d'environnement, Institut National Polytehnique de Toulouse.

Vermeulen, T., 1953. Theory for Irreversible and Constant-Pattern Solid Diffusion. *Journal of industrial and Engineering Chemistry,* Volume 45, pp. 1664-1670.

Vieno, N. M., Tuhkanen, T. & Kronberg, L., 2005. Seasonal Variation in the Occurrence of Pharmaceuticals in Effluents from a Sewage Treatment Plant and in the Recipient Water. *Environmental Science & Technology,* Volume 39, pp. 8220-8226.

Violet, L. et al., 2016. Stoichio-kinetic model discrimination and parameter identification in continuous microreactors. *Chemical Engineering Research and Design,* Volume 114, pp. 39-51.

Visan, A., Rafieian, D., Ogieglo, W. & Lammertink, R. G., 2014. Modeling intrinsic kinetics in immobilized photocatalytic microreactors. *Applied Catalysis B: Environmental,* Volume 150-151, pp. 93-100.

Wang, D., Wang, Z., Zheng, X. & Tian, M., 2020. Activated carbon fiber derived from the seed hair fibers of Metaplexis japonica: Novel efficient adsorbent for methylene blue. *Industrial Crops and Products,* Volume 148, p. 112319.

Wang, S. et al., 2018. Enhanced adsorption of ionizable antibiotics on activated carbon fiber under electrochemical assistance in continuous-flow modes. *Water Research,* Volume 134, pp. 162-169.

Wang, Y., Chen, G., Shen, Q. & Zhang, F., 2014. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of combination of flowerlike $TiO_2$ and activated carbon fibers. *Materials Letters,* Volume 116, pp. 27-30.

Weber , W. & Morris, J., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division,* Volume 89, pp. 31-60.

Weirich, T. et al., 2000. Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase. *$TiO_2$ Ultramicroscopy,* Volume 81, pp. 263-270.

Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S. & Wert, E., 2005. Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environmental Science Technology,* 39(17), pp. 6649-6663.

Wibowo, N. et al., 2007. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials,* 146(1-2), pp. 237-242.

Wigmans T., Hoogland A., Tromp P. & Moulijn J.A., 1983. The influence of potassium carbonate on surface area development and reactivity during gasification of activated carbon by carbon dioxide. *Carbon*, 21(1), pp. 13-22.

Xue, R. et al., 2011. Effect of activation on the carbon fibers from phenol–formaldehyde resins for electrochemical supercapacitors. *J. Appl. Electrochem.,* 41(11), p. 1357.

Yang, L., Yu, L. E. & Ray, M. B., 2008. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by $TiO_2$ photocatalysis. *Water Research,* 42(13), pp. 3480-3488.

Yao, S., Li, J. & Shi, Z., 2010. Immobilization of $TiO_2$ nanoparticles on activated carbon fiber and its photodegradation performance for organic pollutants. *Particuology,* 8(3), pp. 272-278.

Yuan, R., Guan, R., Shen, W. & Zheng, J., 2005. Photocatalytic degradation of methylene blue by a combination of $TiO_2$ and activated carbon fibers. *Journal of Colloid and Interface Science,* 282(1), pp. 87-91.

Yuan, R., Guan, R., Shen, W. & Zheng, J., 2005. Photocatalytic degradation of methylene blue by a combination of $TiO_2$ and activated carbon fibers. *Journal of Colloid and Interface Science,* 282(1), pp. 87-91.

Yue, Z. & Economy, J., 2017. Chap. 4 - carbonization and activation for production of activated carbon fibers A2 - Chen, Jonathan Y. Dans: Chen, éd. *Activated Carbon Fiber and Textiles.* Oxford: Woodhead Publishing, pp. 61-139.

Yu, J. T., Bouwer, E. J. & Coelhan, M., 2006. Occurence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agricultural Water Management,* 86(1-2), pp. 72-80.

Yurdakal, S. et al., 2010. Kinetics of 4-Methoxybenzyl Alcohol Oxidation in Aqueous Solution in a Fixed Bed Photocatalytic Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.,* 49(15), pp. 6699-6708.

Zeldowitsch, J., 1934. Adsorption site energy distribution. *Acta Phys. Chim.,* Volume 1, pp. 961-973.

Zeldowitsch, J., 1934. über Den Mechanismus der Katalytischen Oxidation Von CO a MnO2. *cta Physiochim,* 1(2), pp. 364-449.

Zhang, Z. et al., 2012. Development of a novel capillary array photocatalytic reactor and application for degradation of azo dye. *Chemical Engineering Journal,* Volume 184, pp. 9-15.

Zhao, Y. et al., 2020. Simultaneous scavenging of persistent pharmaceuticals with different charges by activated carbon fiber from aqueous environment. *Chemosphere,* Volume 247, p. 125909.

# Chapitre 2 : Matériels et méthodes

# Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Introduction ..... 81

1. Les produits ..... 81

1.1. Les produits chimiques ..... 81

1.2. L'eau réelle (sortie STEP) ..... 83

1.3. Tissus de charbon actifs ..... 83

2. Dispositifs et protocoles expérimentaux ..... 84

2.1. Réacteur de synthèse des dépôts de $TiO_2$ par MOCVD (CIRIMAT) ..... 84

2.2. Dispositif pour adsorption ..... 86

2.3. Le photo-réacteur ..... 87

3. Analyse de la phase liquide ..... 93

3.1. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC-UV & HPLC-MS) : suivi cinétique de la ciprofloxacine et des produits de transformation aromatiques formés par photocatalyse et photolyse ..... 93

3.2. Suivi de la minéralisation : mesure du COT ..... 96

3.3. Analyse par spectrométrie à plasma à couplage inductif (Inductively coupled plasma – ICP) ..... 97

4. Analyse de la phase solide ..... 98

4.1. Caractérisation du dépôt de $TiO_2$ ..... 98

4.2. Caractérisations spécifiques des fibres de charbon actifs ..... 101

4.3. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ..... 104

Références 108

# Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les matériels et méthodes utilisés pour ces travaux. Dans un premier temps, les différents produits ainsi que leurs propriétés physico-chimiques d'intérêt seront déclinés. Puis les divers dispositifs expérimentaux ainsi que leurs protocoles opératoires seront détaillés. Enfin, les différentes techniques analytiques pour la phase liquide (HPLC, COT, chromatographie ionique/CI) et pour le support solide (BET, SAXS…) seront décrites.

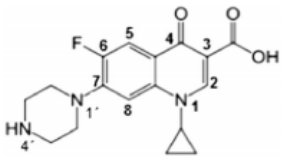
## 1. Les produits

### 1.1. Les produits chimiques

La molécule cible sélectionnée est un antibiotique : la **ciprofloxacine** (CIP). Elle fait partie de la famille des fluoroquinolones, famille représentative des micropolluants récalcitrants aux traitements classiques et toujours présents dans les effluents de sortie de STEP.

La ciprofloxacine (n° CAS : 85721-33-1) utilisée pour ces travaux a été fournie par Sigma Aldrich avec une pureté supérieure à 98% massique. Le Tableau 14 regroupe ses différentes caractéristiques.

*Tableau 14 : Propriétés physico-chimique de la ciprofloxacine (CIP)*

| Molécule | Formule | Masse molaire ($g.mol^{-1}$) | $pK_a$ (González-Labrada, et al., 2018) | Solubilité à 25°C (Caço, et al., 2008) |
|---|---|---|---|---|
|  | $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ | 331,35 | 3,64 ($N_1$); 5,05 ($N_1$'); 6,95 (OH); 8,95 ($N_4$') | 75±10 $mg.L^{-1}$ dans l'eau<br>150±5 $mg.L^{-1}$ dans l'acétone<br>25 $g.L^{-1}$ dans l'eau acidifiée (pH = 3) |

Le spectre d'absorbance de la CIP a été déterminé en utilisant le spectrophotomètre UV-Vis (UV1800 – Shimadzu - Japon) et est représenté dans la Figure 8.

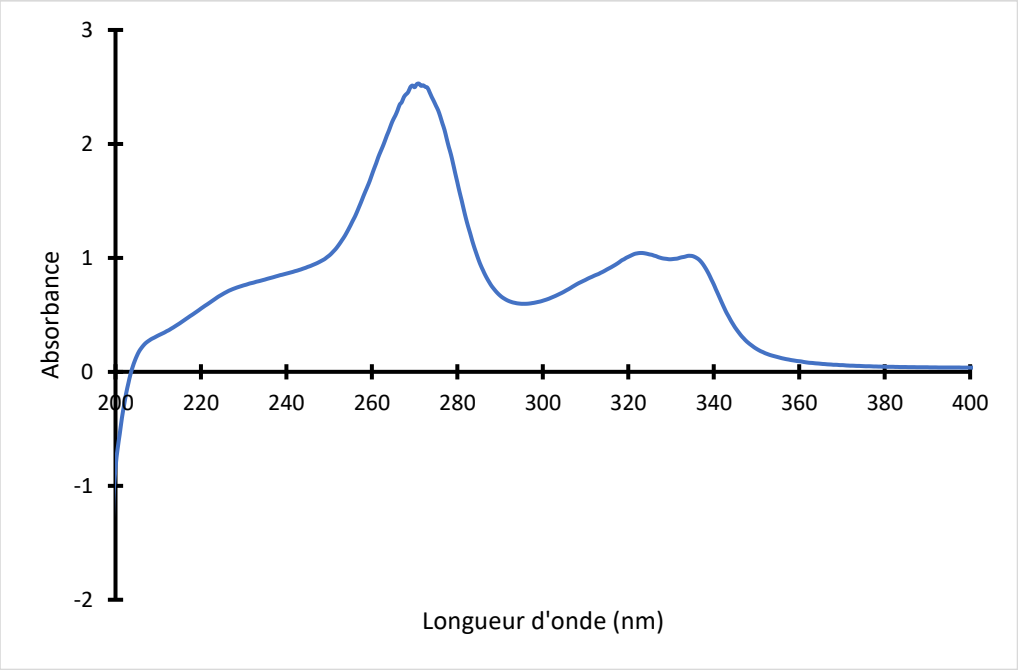



*Figure 8 : Spectre d'absorbance de la ciprofloxacine*

L'absorbance maximale de la CIP est à 270 nm. Pour la suite des expériences une longueur d'ondes de 365nm a été sélectionnée afin de pouvoir activer le photocatalyseur tout en limitant au maximum la réaction de photolyse de la CIP. Pour les analyses réalisées en chromatographie en phase liquide (HPLC et HPLC-MS), le détecteur UV est réglé à 290 nm, longueur d'onde à laquelle une forte absorbance est notable pour la CIP, permettant une quantification plus aisée. En HPLC, la valeur de limite de détection est de 0,45 $mg.L^{-1}$ et de 1,32 $mg.L^{-1}$ pour la limite de quantification.

Les expériences conduites avec le dépôt par MOCVD sont comparées à un catalyseur en poudre de référence : **le dioxyde de titane $TiO_2$ P25 DEGUSSA** – n° CAS 13463-67-7 (Sigma Aldrich). Ce catalyseur se présente sous forme d'une poudre nanométrique de 1 à 150 nm (Sigma-Aldrich Chimie Sarl, 2020) d'après les données commerciales du fabricant (annexe p. 209), il comprend 80% de forme anatase et 20% de forme rutile. De plus, sa surface spécifique est de l'ordre de 50 $m^2.g^{-1}$ (INRS, 2013).

Le précurseur utilisé pour synthétiser le dépôt de $TiO_2$ par MOCVD est le **tétraisopropoxyde de titane, TTIP** (99,999%) – n°CAS 546-68-9.

Enfin, afin de pouvoir faire l'analyse de tous les échantillons en phase liquide par HPLC-UV et HPLC-MS, de **l'acide formique** (>99%) et de **l'acétonitrile** ont été utilisés.

Tous les produits chimiques ont été fournis par Sigma Aldrich à l'exception de l'acétonitrile qui a été acheté chez VWR INTERNATIONAL.

### 1.2. L'eau réelle (sortie STEP)

Durant ces travaux, des essais avec une eau de sortie de station d'épuration ont été effectués. Ces eaux ont été prélevées à la station de traitement des eaux de Castanet-Tolosan (Occitanie, DD 43.6977,1.4813). Ces eaux ont été analysées par le Laboratoire Départemental 31 : Eau – Vétérinaire – Air à Launaguet (Occitanie, DD 43.6977,1.4813). L'ensemble des caractéristiques de ces eaux est répertorié dans le Tableau 15.

*Tableau 15 : Caractérisations de l'eau de sortie de la station d'épuration de Castanet-Tolosan*

| Analyse | Méthode | Résultats | Unités |
|---|---|---|---|
| $NH_4^+$ | ISO 11732 | <0,4 | $mg_N.L^{-1}$ |
| $NO_3^-$ | ISO 13395 | <0,5 | $mg_N.L^{-1}$ |
| $NO_2^-$ | ISO 13395 | <0,1 | $mg_N.L^{-1}$ |
| $CO_3^{2-}$ | ISO 9963-1 | <1 | $m_{CO3}.L^{-1}$ |
| $HCO_3^-$ | ISO 9963-1 | 212 | $mg_{HCO3}.L^{-1}$ |
| DCO (Demande chimique en oxygène) | ISO 15705 | 54 | $mg_{O2}.L^{-1}$ |
| DBO (Demande biologique en oxygène) | 1899-1 | 2,0 | $mg_{O2}.L^{-1}$ |
| TA (Titre alcalimétrique) | ISO 9963-1 | <5 | ppm |
| TAC (Titre alcalimétrique complet) | ISO 9963-1 | 174 | ppm |
| pH (19°C) | ISO 10523 | 7,4 | - |

### 1.3. Tissus de charbon actifs

Quatre Fibres de Charbon Actifs (ACF) ont été utilisées pour cette étude, trois de ces tissus (**ACF10, ACF15 et ACF20**) ont été fournis par KYNOL (Osaka, Japon) tandis que le dernier (**KIP1200**) a été fourni par la société française DACARB (Asnière-sur-Seine, DD 48.9167, 2.2833). Les différentes caractéristiques commerciales de ces tissus sont regroupées dans le Tableau 16.

*Tableau 16 : Caractéristiques fournisseur des tissus de charbon actifs*

| Fournisseur | DACARB (France) | KYNOL (Japon) | | |
|---|---|---|---|---|
| Tissus | KIP1200 | ACF 10 | ACF 15 | ACF 20 |
| Référence fournisseur | TIS-KIP-1200 | ACC-5092-10 | ACC-5092-15 | ACC-5092-20 |
| Précurseur | Résine de phénol | | Fibre novoïd | |
| Diamètre de fibre (µm) | 5 | 10 | 10 | 10 |
| Epaisseur du tissu (mm) | 0,5 – 0,6 | 0,66 | 0,6 | 0,55 |
| Surface spécifique BET ($m^2/g$) | > 1200 | 1200 | 1500 | 1750 |
| Adsorption $I_2$ (mg/g) | - | 1300 | 1500 | 1700 |
| Résistance élastique (MPa) | - | - | 400 | 350 |
| Elongation (%) | - | - | 2,8 | 2,7 |
| Volume poreux ($cm^3/g$) | 0,8 | 0,35 | 0,5 | 0,65 |
| Volume mésoporeux (%) | 30% du volume total | - | - | - |
| Taille de pore moyen (nm) | - | 0,8 | 0,95 | 1,1 |
| Grammage ($g/m^2$) | 90 | 205 | 165 | 150 |

## 2. Dispositifs et protocoles expérimentaux

Pour réaliser ces travaux, trois dispositifs ont été utilisés :

- **Dispositif de MetalOrganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)** : Dispositif du CIRIMAT (Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux - UMR CNRS 5085) utilisé pour l'élaboration de dépôts de $TiO_2$ à la surface de différents matériaux (verre, silice fondue, silicium, tissus de charbon actif).
- **Dispositif réactionnel ou photo-réacteur** permettant les études de photolyse, photocatalyse et les couplages oxydation/adsorption avec irradiation UV par un panneau de LEDs monochromatique (365 nm).
- **Dispositif d'adsorption** permettant l'étude cinétique d'adsorption de la CIP sur tissus de charbon actif.

### 2.1. Réacteur de synthèse des dépôts de $TiO_2$ par MOCVD (CIRIMAT)

Le dépôt de $TiO_2$ se fait par la technique MOCVD à partir d'un précurseur de dépôt organométallique (TTIP ici). Il a été réalisé dans un réacteur tubulaire horizontal à parois chaudes selon le protocole décrit dans la thèse de Sarantopoulos (Sarantopoulos, 2007). Le $TiO_2$ est déposé sur quatre substrats : silicium et silice fondue (pour une analyse complète et aisée du revêtement), des plaques de verre Pyrex et des tissus de charbon actifs pour explorer ses propriétés photocatalytiques.

Les plaques de verre Pyrex utilisées comme support ont été fournies par Verre Vagner (Occitanie, DD 43.550, 1.398), avec comme dimensions 138x28x3 $mm^3$. Ces substrats sont utilisés pour les expériences de compréhension de la photocatalyse seule. Ils ont été sélectionnés car, d'après leur spectre d'absorption (Sánchez Mirón, et al., 2000), ils absorbent très peu dans le domaine UV : ainsi presque toute la quantité de photon émise par le panneau de LEDs peut être acheminée jusqu'au liquide. Les dépôts sur plaque de verre Pyrex ont été réalisés avec deux morphologies différentes pour faciliter l'interprétation des mécanismes observés par la suite en adsorption et photocatalyse. Un premier dépôt, dit compact, où une couche uniforme avec peu de porosité est déposée en surface et un second, colonnaire, où la croissance du $TiO_2$ se faisant sous forme de colonnes induit une surface spécifique plus élevée.

Les vapeurs de précurseur sont véhiculées par un flux d'azote (99,9992%) jusqu'à la zone de dépôt. La régulation thermique de ces vapeurs (via le bain thermostaté dans lequel est plongé le bulleur contenant le TTIP) permet de contrôler la fraction molaire de précurseur présente dans la phase gaz. La décomposition des vapeurs de TTIP à la surface des substrats pour former le $TiO_2$ est activée thermiquement (chauffage de la zone de dépôt à 500°C). Le Tableau 17 regroupe les conditions opératoires du procédé de MOCVD. Le choix de ces conditions résulte de nombreux travaux antérieurs au sein du CIRIMAT (Sarantopoulos, et al., 2009; Duminica, et al., 2007) qui ont abouti au contrôle des caractéristiques morphologiques et structurales du revêtement en fonction du réglage des paramètres expérimentaux : l'objectif ici, guidé par l'état de l'art présenté au chapitre 1 (p23), est de réaliser des dépôts colonnaires, de structure cristalline anatase. Pour pallier aux éventuels gradients d'épaisseur déposée le long du réacteur, chaque dépôt est réalisé deux fois, le substrat étant pivoté de 180° entre les deux étapes.

*Tableau 17 : Conditions opératoires du procédé de MOCVD*

| | |
|---|---|
| Température du précurseur | 50°C (dépôt colonnaire) / 35°C (dépôt compact) |
| Température du dépôt | 500°C |
| Débit du gaz vecteur ($N_2$) | 25 $cm^3.min^{-1}$ |
| Débit de gaz de dilution ($N_2$) | 500 $cm^3.min^{-1}$ |
| Pression de dépôt | 6,67 mbar |
| Durées | |
| - Manipulation entière (temps de chauffe, refroidissement, dépôt) | 1 jour |
| - Dépôt seul | 45 min |

## 2.2. Dispositif pour adsorption

### 2.2.1. Description

La Figure 9 représente le dispositif expérimental pour le suivi des cinétiques d'adsorption de la CIP sur les tissus de charbon actif. Il se compose d'un bain thermostaté (25°C) couplé à un agitateur magnétique multiposte permettant un contrôle de température et un mélange homogène. Des flacons opaques de 125 mL fermés, remplis de 100 mL de solution initiale et d'un agitateur magnétique sont alors placés dans le bain thermostaté.

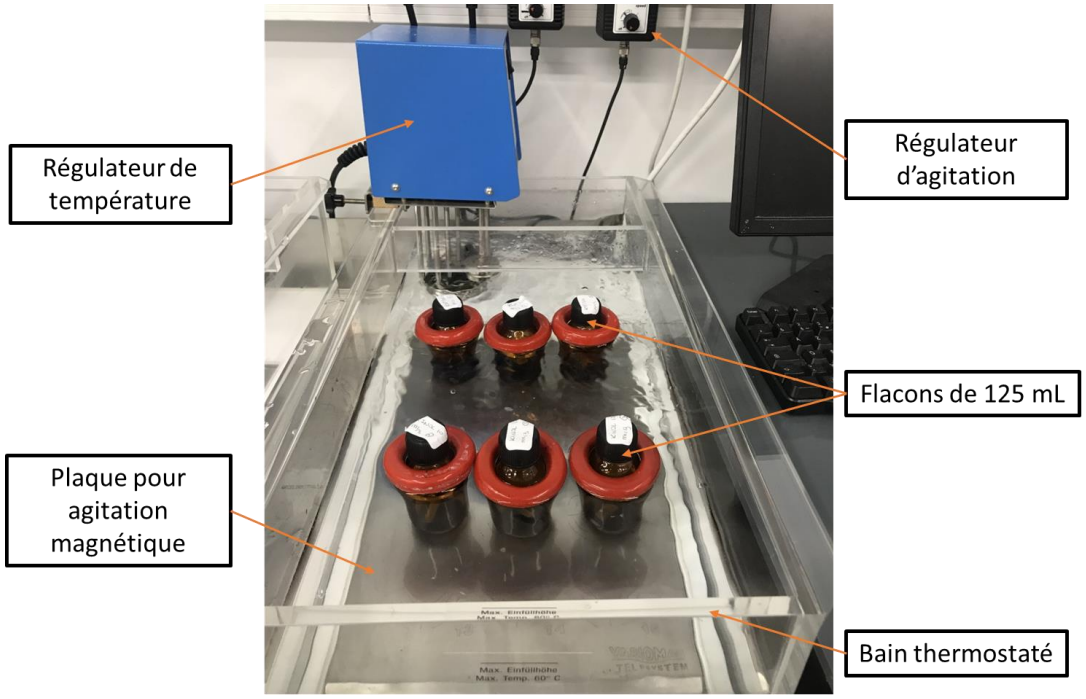



*Figure 9 : Dispositif expérimental d'adsorption*

### 2.2.2. Protocole et conditions opératoires

Pour les expériences de cinétiques d'adsorption de la CIP sur tissus de charbon actif, les flacons de 125 mL sont remplis de 100 mL de solution de CIP à 20 $mg.L^{-1}$. Lorsque le liquide est à température du bain thermostaté, soit 25°C, un morceau de tissu de charbon actif est ajouté dans le flacon. La taille du morceau est identique quelle que soit la nature de la fibre de charbon actif étudiée et correspond au tiers de la plaque de verre du photo-réacteur (130x4 mm). Les dimensions retenues résultent d'un compromis afin d'obtenir des cinétiques rapides et une surface suffisamment grande pour pouvoir, par la suite, déposer par MOCVD le $TiO_2$ en surface : la méthodologie mise en œuvre pour sélectionner ces conditions opératoires est

détaillée dans le chapitre 4. Les quantités des quatre tissus de charbon actif étudiés sont référencées dans le Tableau 18.

*Tableau 18 : Masses d'ACF utilisées pour l'étude cinétique d'adsorption de la ciprofloxacine*

| ACF | KIP1200 | ACF10 | ACF15 | ACF20 |
|---|---|---|---|---|
| m (mg) | 122,7 ± 0,2 | 192,6 ± 0,3 | 127,7 ± 0,2 | 102,5 ± 0,2 |
| S (mm²) | 520 | | | |

Au temps t=0, la fibre de charbon actif est introduite dans le flacon. A partir de ce moment, différents prélèvements sont réalisés jusqu'à l'adsorption totale ou stabilisation de la concentration. Chaque échantillon (1,5 mL) est filtré à l'aide d'un filtre nylon 45 µm avant d'être analysé. Le volume total prélevé étant de 10,5 mL, soit 10,5% du volume de solution initiale (7 échantillons). Les échantillons liquides prélevés sont analysés par HPLC-UV alors que les tissus sont caractérisés avant et après adsorption (par SAXS, BET et tests mécaniques).

Chaque expérience a été effectuée au minimum trois fois afin d'obtenir une répétabilité significative pour la détermination des barres d'erreurs.

## 2.3. Le photo-réacteur

### *2.3.1. Description*

#### 2.3.1.1. Dispositif expérimental

La Figure 10 représente le dispositif expérimental pour les expériences de photolyse, de photocatalyse et couplage oxydation/adsorption. La solution circule en boucle à débit constant (200 mL.min$^{-1}$) depuis le réservoir intermédiaire de 100 mL rempli de la solution initiale vers le photo-réacteur (130x10x12 mm) à l'aide d'une pompe péristaltique. Le photo-réacteur est équipé d'une fenêtre en pyrex (Figure 11) permettant de laisser passer les UV dans la solution. Les UV sont émis par un panneau de LEDs monochromatique (365 nm) au-dessus du photo-réacteur. L'émission des UV est contrôlée à l'aide d'un ordinateur avec une interface Labview.

Le débit de circulation de la solution a été fixé à 200 mL.min$^{-1}$ ( Re = 303 et temps de passage dans le photoréacteur de 4,68 s). Pour des débits supérieurs, des micro-fuites ne permettent pas de faire des essais sur plusieurs jours sans une perte trop importante du volume réactionnel. A noter que même à 400 mL.min$^{-1}$ (débit maximum) le régime demeurerait laminaire (Re = 606).

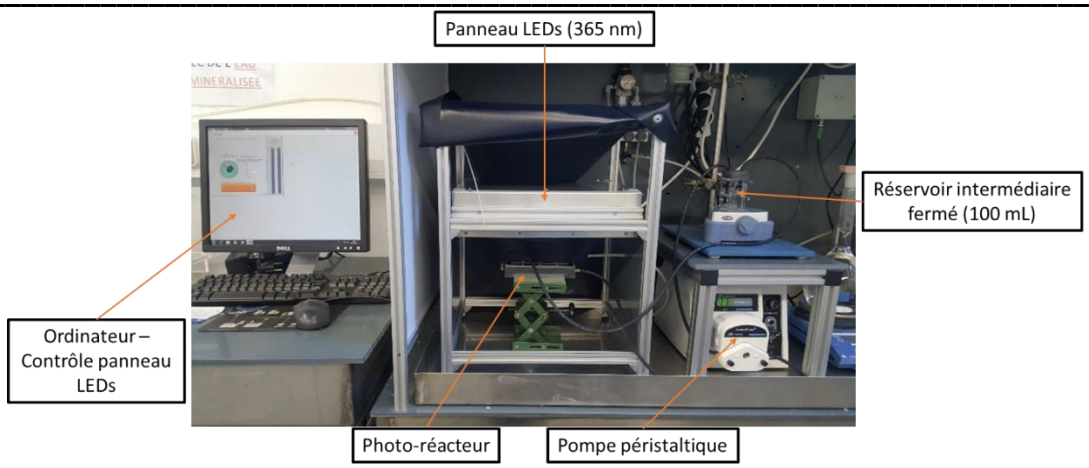



*Figure 10 : Dispositif expérimental du photo-réacteur*

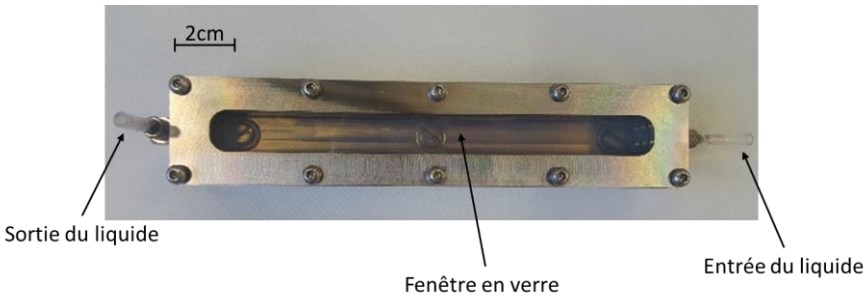



*Figure 11 : Photo-réacteur (154X31x29 mm)*

### 2.3.1.2. Panneau de LEDs

Le panneau de LED MUV01 utilisé a pour référence ITE141024v05 est un prototype développé par société LED Engineering Development (Occitanie, DD 44.015, 1.346) (Figure 12).

*Figure 12 : Panneau de LEDs MUVO1*

Il est composé d'une série de LEDs réparties sur une surface de 625 cm² (25x25 cm²) et émettant une seule longueur d'onde (365 ± 10 nm). Ce prototype a été conçu afin de pouvoir régler la puissance de l'irradiance des LEDs de 0 à 100 mW/cm². Cependant, cette irradiance

va dépendre de la distance entre le panneau de LED et le photo-réacteur. Ainsi si la puissance est réglée sur 100% soit 100 mW/cm², il est possible de représenter l'irradiance en fonction de la distance entre le photo-réacteur et le panneau de LEDs (Figure 13). La figure donnée par le fabricant démarre à 2 cm car ils considèrent que lorsque leur appareil de mesure est collé à la paroi en verre du panneau, une distance de 2 cm sépare les LEDs du détecteur.

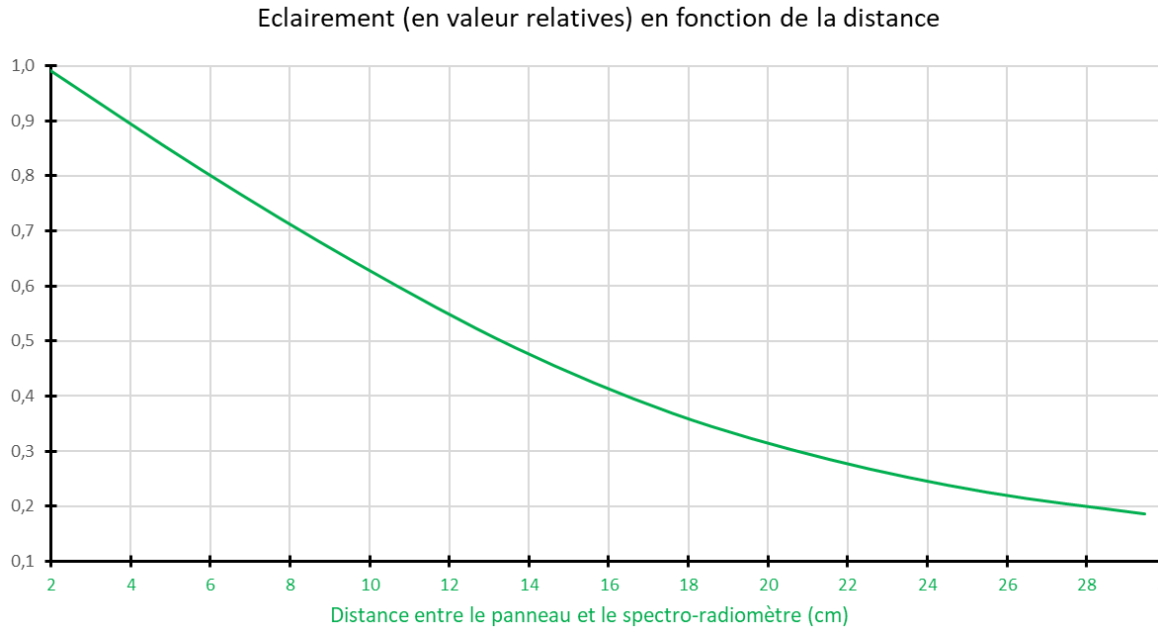



*Figure 13 : Variation de l'irradiance en fonction de la distance entre le photo-réacteur et les LEDs pour une puissance maximale d'utilisation*

Le panneau a été conçu afin d'obtenir une homogénéité maximale sur l'ensemble de la surface du panneau. Cependant un profil d'irradiance est noté suivant si le photo-réacteur est plus proche du centre du panneau ou non. Le constructeur a réalisé des mesures d'irradiance à différentes distances du panneau de LEDs et à différentes positions axiales :

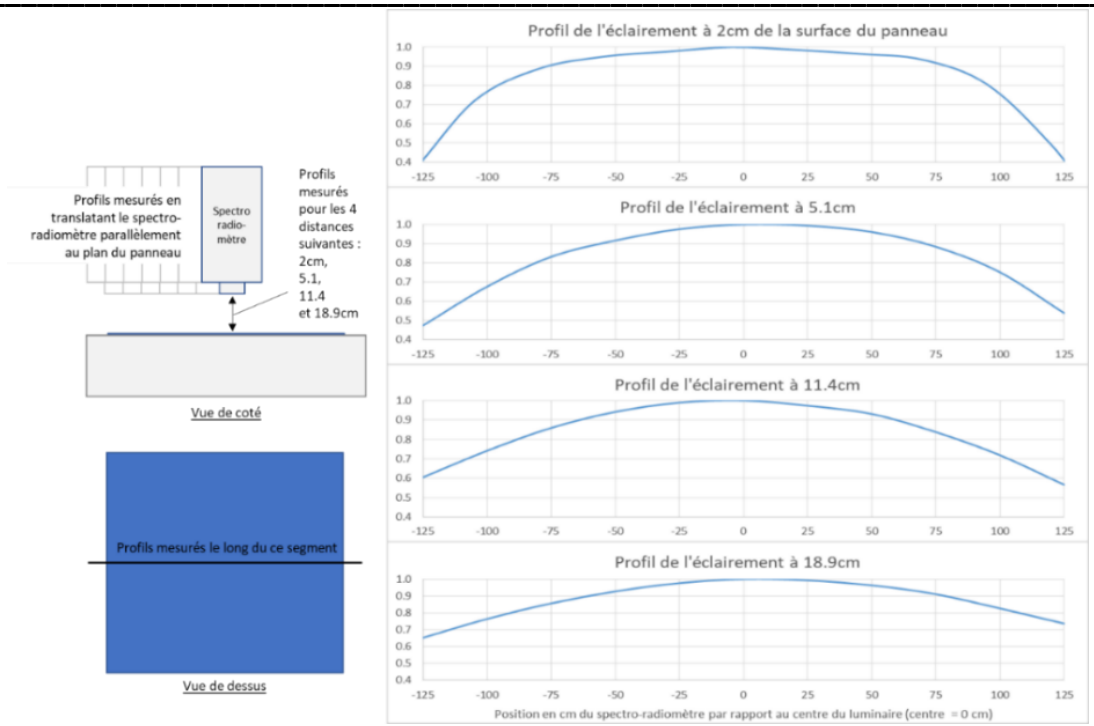



*Figure 14 : Profil d'irradiation en fonction de la distance du centre du panneau et de la distance du photo-réacteur*

On peut alors remarquer que plus on s'éloigne du panneau de LEDs, plus le profil devient parabolique. Cependant quelle que soit la configuration, il est possible de conserver une zone homogène de dimension acceptable (centre ±7 cm).

Il est enfin possible une fois la distance fixée de faire varier la puissance d'irradiance des LEDs entre 0 et 100% via une interface. L'interface utilisée est le logiciel Labview (Figure 15).

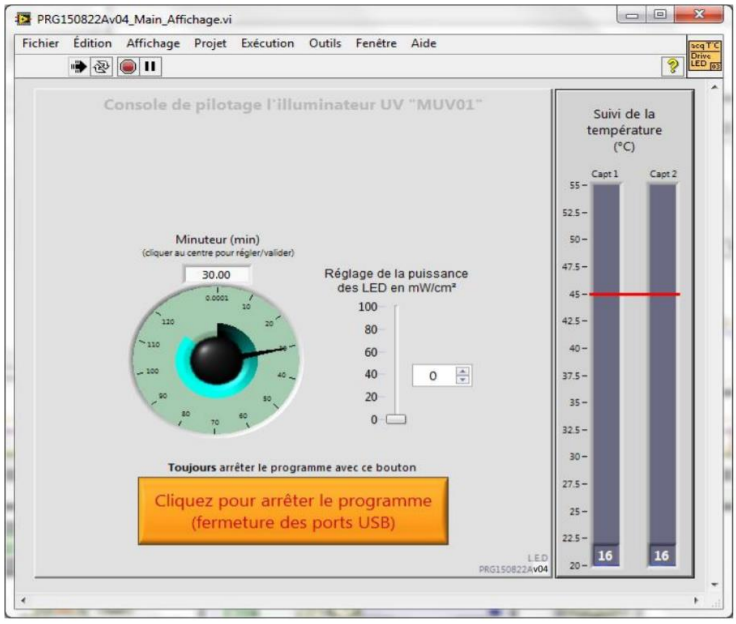



*Figure 15 : Interface Labview pour le contrôle du panneau de LEDs*

Le fabricant a fourni des correspondances entre la valeur de l'interface et la valeur de l'irradiance mais pour une distance de 2 cm du panneau. Comme cette distance n'est pas celle qui est appliquée pour l'ensemble des expérimentations, la courbe correspondante a été mise en annexe (Figure 60 p 206).

Pour les expériences, le choix a été fait de placer le photo-réacteur à 15 cm et de fixer le curseur de l'interface sur 20%. A cette distance et à cette puissance de fonctionnement, il a été vérifié, grâce à un radiomètre UVA light meter (365 nm), que l'irradiance sur la totalité de la surface du photo-réacteur était de 10±1 mW/cm². De plus, plus la puissance du panneau est importante, plus la température des LEDs augmente. En se plaçant à une puissance réduite, il est donc plus facile de contrôler la température et de garder une température constante de 25°C durant toutes les expériences.

La durée des expériences avec le panneau de LEDs actif ne dure pas plus de 8 h car le constructeur ne préconise pas une utilisation plus longue, de plus le but de ces travaux est de se rapprocher d'un fonctionnement sous irradiation solaire durant la période la plus ensoleillée.

### *2.3.2. Protocole et conditions opératoires*

Le dispositif expérimental du photo-réacteur a été utilisé pour 5 expérimentations différentes :

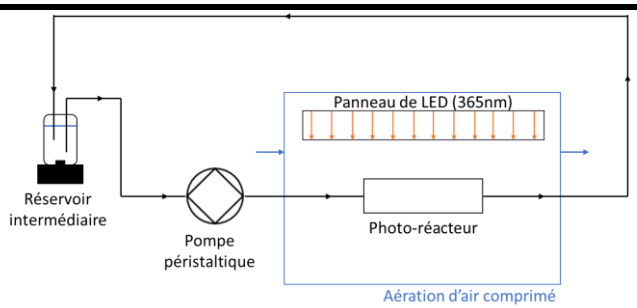
- Expérience de photolyse : le but étant de mettre en évidence les produits de transformation générés par la photolyse de la CIP ;
- Expérience de photocatalyse : étude comparative de deux photocatalyseurs qui sont le $TiO_2$ en poudre P25 et le $TiO_2$ supporté sur du verre ;
- Expérience d'adsorption : étude cinétique d'adsorption de la CIP sur tissus de charbon actif sélectionnés après étude cinétique en flacon fermé (partie 2.2) ;
- Expérience de couplage batch : 1$^{ère}$ phase d'adsorption puis 2$^{ème}$ phase d'oxydation ;
- Expérience de couplage continu : changement du dispositif expérimental pour avoir une entrée en micropolluant et une sortie d'eau traitée => adsorption et photocatalyse simultanée.

Le Tableau 19 regroupe les différentes conditions opératoires des expérimentations en mode batch.

Pour toutes les expériences en mode batch (circuit fermé), le volume de solution traitée est de 100 mL d'une solution de CIP à 20 mg.L$^{-1}$. Lorsque les UV sont en fonctionnement, une irradiance constante de 10 mW/cm² est utilisée. Cette irradiance a été choisie afin de permettre une régulation de la température dans l'enceinte de 25°C. En effet, en augmentant l'irradiance, les LEDs chauffent de plus en plus, induisant ainsi une montée en température dans l'enceinte. Il est important de noter qu'avec une irradiance de 10 mW/cm², la température des LEDs peut atteindre 39°C. Enfin, l'ensemble des prélèvements recueilli représente au maximum 10,5% du volume total (soit 7 échantillons de 1,5 mL). Chaque échantillon prélevé est filtré par un filtre nylon 45 µm avant d'être analysé. Une analyse COT est réalisée avant et après traitement (volume prélevé = 5 mL).

**Toutes les expériences (peu importe le dispositif expérimental) ont été réalisées minima trois fois afin de pouvoir obtenir les barres d'erreur de chaque point expérimental.**

*Tableau 19 : Différentes conditions opératoire d'utilisation du photo-réacteur en mode batch*

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Schéma |  | | | | | |
| Expériences | Photolyse | Photocatalyse | | Adsorption | | Couplage batch |
| Plaque photo-réacteur | Verre Pyrex simple | Verre Pyrex simple | Verre Pyrex avec dépôt de $TiO_2$ | Verre Pyrex simple | Verre Pyrex simple | Verre Pyrex simple |
| Catalyseur | - | $TiO_2$ – P25 (11mg) | Dépôt (11 mg) | - | - | $TiO_2$ sur ACF (3,65 ± 0,35 mg) |
| ACF (masse) | - | - | - | ACF10 (193 mg) | KIP1200 (123mg) | ACF10 (193 mg) ou KIP1200 (123 mg) |
| Conditions fixes | Volume = 100 mL / Température : 25°C / Pression atmosphérique / $[CIP]_{initial}$ = 20 mg/L | | | | | |
| Matrices | Eau distillée et eau en sortie de station d'épuration (eau réelle dopée) | | | | | |
| Irradiance LEDs | 10 mW/cm² | | | - | | 10 mW/cm² |
| Analyse | HPLC + COT + Chromatographie Ionique (CI) | | | Liquide : HPLC + COT + CI / Solide : BET + SAXS | | |
| 1ère phase | Ads-UV-off (1h30) | | | Ads-UV-off (3 semaines) | Ads-UV-off (4 h) | Ads-UV-off (24 h) |
| 2ème phase | Oxy-UV-on (8 h) | | | | | Oxy-UV-on (6 h) |

## 3. Analyse de la phase liquide

L'analyse de la phase liquide va permettre de suivre au cours du temps la disparition ou la dégradation de la molécule cible ainsi que celles des produits de transformations. Dans un premier temps, l'identification de l'ensemble des intermédiaires aromatiques est réalisée par HPLC-MS. Puis, pour le suivi de la CIP et des produits de transformation aromatiques, l'HPLC-UV est utilisée alors que pour les produits présentant des chaines carbonées courtes, une chromatographie ionique est sélectionnée. Enfin, une mesure de COT est réalisée pour suivre la minéralisation de l'effluent.

### 3.1. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC-UV & HPLC-MS) : suivi cinétique de la ciprofloxacine et des produits de transformation aromatiques formés par photocatalyse et photolyse

L'identification des produits de transformation aromatiques a été réalisée par une analyse HPLC-MS (Thermofisher UltiMate 3000 HPLC) couplée avec un spectromètre de masse haute résolution Orbitrap (HRMS – Exactive) équipé d'une source ionisation electrospray (SIE). La longueur d'onde du détecteur UV est fixé à 280 nm et une colonne C18 Gemini est utilisée (3µm, 100 mm x 2 mm). Les analyses ont été réalisées par **Laure Latapie** (pôle LCMS du LGC).

Le Tableau 20 regroupe les conditions opératoires utilisées pour cette identification :

*Tableau 20 : Condition opératoire pour l'identification des produits de transformation par HPLC-MS*

| | |
|---|---|
| Phase mobile (A/B) | A : Eau acidifiée à 0,1% d'acide formique (pH = 3)<br>B : Acétonitrile |
| Débit (mL.min$^{-1}$) | 0,2 |
| Température (°C) | 40 |
| Volume injecté (µL) | 10 |
| Mode d'ionisation | Positif et négatif |
| Gradient de solvant : temps – composition volumique (A/B) | Méthode gradient<br>0 – 2 min – 90/10<br>2 – 9 min – 90/10<br>9 – 17 min – 90/10<br>17 – 20 min – 10/90<br>20 – 26 min – 10/90 |

Afin d'effectuer un suivi cinétique de la CIP et des produits de transformation aromatiques, une chromatographie liquide à haute performance du SAP-LGC (HPLC : High Performance Liquid Chromatography) couplée à un détecteur UV a été utilisée.

L'HPLC utilisée est l'HPLC-PDA Thermo Accela de Shimadzu. Pour l'ensemble des analyses, une colonne C18 de Phenomenex (2,6µm, 100mm x 3mm) et un détecteur UV à barrette diode (spectre UV possible de 190 à 800 nm) ont été utilisés.

Deux méthodes d'analyses ont été mises en place : une pour les études de l'adsorption seule (uniquement CIP présente) et une pour les études de photolyse et photocatalyse (CIP et produits de transformation). Le Tableau 21 regroupe les conditions opératoires de ces deux méthodes. Pour chacune de ces méthodes, des droites de calibration ont été réalisées et sont disponibles en annexe (Figure 61 p. 210 et Figure 63 p. 211). Avant chaque analyse d'un échantillon inconnu, 2 ou 3 solutions étalons étaient analysées afin de valider la droite de calibration.

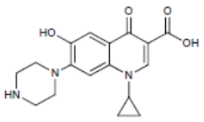
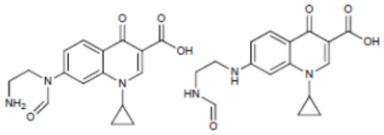
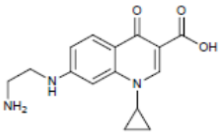
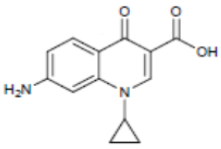
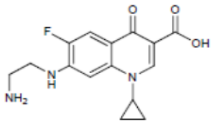
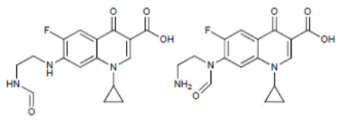
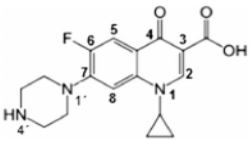
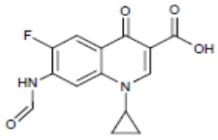
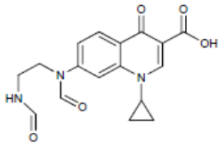
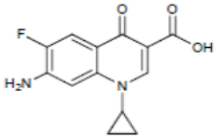
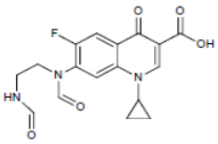
*Tableau 21 : Condition opératoires des méthodes d'analyse par HPLC-UV*

| Méthode | Suivi de la CIP seule (Adsorption) | Suivi de la CIP en présence des produits de transformation |
|---|---|---|
| Phase mobile (A/B) | A : Eau acidifiée à 0,1% d'acide formique (pH = 3)<br>B : Acétonitrile | |
| Débit (mL.min$^{-1}$) | 0,3 | |
| Température (°C) | 40 | |
| Longueur d'onde du détecteur (nm) | 290 | |
| Volume injecté (µL) | 10 | |
| Gradient de solvant : temps – composition volumique (A/B) | Méthode isocratique<br>0 - 7 min – 90/10 | Méthode gradient<br>0 min – 90/10<br>0 – 7 min – 90/10<br>7 – 12 min – 90/10<br>12 – 19 min – 10/90<br>19 – 25 min – 10/90 |

Le choix d'une eau acidifiée (à pH = 3) comme phase aqueuse de la phase mobile a été retenu afin de n'avoir qu'une seule forme de la CIP pour l'analyse. En effet, ayant quatre $pK_a$ différents, à pH acide (pH = 3) une seule forme de la CIP est prédominante.

Avec la méthode d'oxydation l'ensemble des produits de transformation peut être suivi. Le Tableau 22 regroupe les différents temps de rétention de tous les composés aromatiques :

*Tableau 22 : Temps de rétention en HPLC-UV de tous les produits de transformation*

| Molécule | Structure de la molécule (Li & Hu, 2018) | Temps de rétention (min) | Molécule | Structure de la molécule (Li & Hu, 2018) | Temps de rétention (min) |
|---|---|---|---|---|---|
| A |  | 3,00 | J |  | 4,30 |
| B |  | 3,10 | E |  | 4,37 |
| C |  | 3,30 | F |  | 4,60 |
| CIP |  | 3,60 | G |  | 4,72 |
| I |  | 3,90 | H |  | 4,98 |
| D |  | 4,06 | | | |

### 3.1.1. Produits de transformation avec chaines carbonées courtes

Les derniers produits de transformation attendus sont des produits à chaines carbonées courtes. Afin de les identifier et de les quantifier, les analyses ont été effectuées par chromatographie ionique (CI) à l'aide d'une chromatographie ionique Thermo Scientific ICS 5000+ équipée d'un détecteur conductimétrique. Une colonne anion AS19 (4µm, 2 x 250mm) est utilisée avec un débit constant de 0,250 $mL.min^{-1}$ à 25°C. La phase mobile est une solution

d'hydroxyde de potassium (KOH). Une concentration de 5 mmol.$L^{-1}$ en KOH est maintenue pendant 10 min. Ensuite, une rampe de 15 min est effectuée afin d'atteindre une concentration de 45 mmol.$L^{-1}$, concentration qui est maintenue pendant 10 min. Enfin, une rampe de 2 min est effectuée afin de retrouver la concentration on KOH initiale avant la prochaine injection (5 mmol.$L^{-1}$).

Les ions détectés en solution et les temps de rétentions obtenus par cette méthode de chromatographie ionique sont rassemblés dans le Tableau 23:

*Tableau 23 : Identification et temps de rétentions des ions dosable en CI*

| Ions | Temps de rétention (min) | Ions | Temps de rétention (min) |
|---|---|---|---|
| $F^-$ | 7,2 | $NO_2^-$ | 12,9 |
| Propionate ($C_3H_5O_2^-$) / Acétate ($C_2H_3O_2^-$) | 8,0 | $NO3^-$ | 16,3 |
| Formiate ($HCO_2^-$) | 9,4 | $SO4^{2-}$ | 17,4 |
| $Cl^-$ | 11,5 | Oxalate ($C_2O_4^{2-}$) | 18,5 |

Des limites de détections (LD) et de quantification (LQ) (Tableau 24) ainsi que les courbes d'étalonnage pour les ions d'intérêts (Fluorure, formiate et oxalate) ont été réalisées. Elles sont représentées en annexes (Figure 64 p. 212).

*Tableau 24 : Détermination des limites de détections et de quantification des ions d'intérêt*

| | **$F^-$** | **[$HCO_2^-$]** | **[$C_2O_4^{2-}$]** |
|---|---|---|---|
| **LD en mg/L** | 0,021 | 0,0005 | 0,102 |
| **LQ en mg/L** | 0,036 | 0,0285 | 0,129 |

### 3.2. Suivi de la minéralisation : mesure du COT

La mesure du COT est effectuée à l'aide du TOC-L (Total Organic Carbon Analyzer) de chez Shimadzu (Japon). Afin d'obtenir la valeur du COT, il est nécessaire de faire deux mesures :

- Mesure du carbone total : injection de 20 µL de l'échantillon qui est totalement oxydé en $CO_2$ grâce à une combustion à 680°C avec un catalyseur à base de platine. Un

dégazage du $CO_2$ produit est rendu possible grâce à un flux constant de gaz vecteur (air) jusqu'à un détecteur infrarouge.

- Mesure du carbone inorganique : injection de 50 µL d'échantillon avec une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol.L$^{-1}$ permettant la conversion des ions carbonates et bicarbonates en $CO_2$. De la même manière que pour la mesure de carbone total, le $CO_2$ produit est alors envoyé à l'aide du gaz vecteur vers le détecteur infrarouge.

Ainsi la valeur du carbone organique total est obtenue par différence entre la mesure de carbone total et celle du carbone inorganique. Pour les deux mesures, des courbes de calibration ont été obtenues (Figure 62 p. 210) et vérifiées avec des solutions étalon avant chaque analyse de solution inconnue.

### 3.3. Analyse par spectrométrie à plasma à couplage inductif (Inductively coupled plasma – ICP)

L'ICP est une technique d'analyse très puissante pour la mesure de la teneur d'un ou plusieurs éléments inorganiques (plus de 70 dont le titane). SI l'élément à doser n'est pas totalement soluble, alors il est solubilisé à l'aide d'un acide fort, mélange d'acides ou microondes. Ensuite l'échantillon est introduit dans l'appareil à l'aide d'une vaporisation au plasma d'argon induit par haute fréquence avant d'être monté à très haute température. Ce couplage entre plasma d'argon et haute température permet alors l'ionisation et la séparation des différents éléments. Le courant résultant est ensuite envoyé à un analyseur (ici un spectromètre à émission atomique). La mesure des différentes longueurs d'ondes émises par les ions permet alors leur identification.

Les mesures par ICP ont été réalisées à l'aide de l'ICP-AES Ultima2 de Horiba par **Marie-Line DeSolan** (technicienne du SAP-LGC). Pour les analyses effectuées le tableau regroupe les conditions opératoires de l'appareil :

*Tableau 25 : Conditions opératoire de l'ICP*

| | |
|---|---|
| Puissance | 1100 W |
| Débit de gaz plasmagène | 12 L.min$^{-1}$ |
| Débit de gaz de gainage | 0,2 L.min$^{-1}$ |
| Vitesse de la pompe | 15 tr.min$^{-1}$ |
| Nébuliseur concentrique verre | verre et chambre cyclonique |

## 4. Analyse de la phase solide

Il est important de pouvoir caractériser d'une part les dépôts de $TiO_2$ réalisés sur verre et sur charbon actif, et d'autre part, de caractériser plus particulièrement les charbons actifs avant et après utilisation.

### 4.1. Caractérisation du dépôt de $TiO_2$

Toutes les mesures de caractérisation du dépôt de $TiO_2$ ont été réalisées par **Claire Tendero** du CIRIMAT.

La caractérisation des dépôts a été effectuée avec le dépôt fait à la surface sur différents substrats : silicium, silice fondue, pyrex et charbon actif selon le type d'information visée. Le Tableau 26 référence les différentes techniques utilisées.

*Tableau 26 : Techniques et appareillages mis en œuvre pour l'analyse des revêtements de $TiO_2$*

| Technique utilisée / *Référence de l'instrument* | Détails expérimentaux | Information ciblée |
|---|---|---|
| Microscopie électronique à balayage (MEB)<br><br>*LEO-435 VP-PGT* | Vide secondaire<br>Tension d'accélération du faisceau : 15kV<br>Distance de travail : 18mm | Visualisation à l'échelle micrométrique de la morphologie Evaluation de l'épaisseur du dépôt en section transverse sur silicium ou fibre |
| Microscopie à force atomique (AFM)<br><br>*AFM, Agilent 5500* | Instrument à pointe balayée - Mode taping<br>Pointe: Si, N-type, rayon de courbure < 10nm,<br>raideur k = 25-75 N/m, fréquence : 200-400 kHz | Cartographie de la topographie de surface à l'échelle submicrométrique – Evaluation de la rugosité |
| Diffraction des rayons X (DRX)<br><br>*GI-XRD Bruker D8* | source Cu K$\alpha$<br>Incidence rasante 2°<br>Pas : 0.02°<br>Intégration : 2s | Identification de la structure cristalline |
| Spectroscopie UV-Vis en transmission<br><br>*Perkin-Elmer LAMBDA 19* | Pas : 1nm<br>Gamme : 200 – 800 nm | % Transmission du spectre UV-Vis<br>Evaluation du bandgap des dépôts de $TiO_2$ par la représentation de Tauc |

La microscopie électronique à balayage exploite l'interaction entre un faisceau d'électrons incident et les électrons de l'échantillon analysé. Par un jeu d'électrodes judicieusement polarisées, le faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon : ces électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique aux électrons du matériau, qui sont alors éjectés

: il s'agit des électrons secondaires. Ces électrons proviennent des couches superficielles du matériau (10 nm de profondeur maximale), et vont permettre de reproduire la morphologie de l'échantillon en niveaux de gris : le gris est d'autant plus clair que la zone sondée émet des électrons. Les reliefs apparaissent donc en gris clair et les creux en sombre (Ruste, 2009).

La microscopie à force atomique permet de cartographier les contrastes de topographie à l'échelle submicrométrique. Elle repose sur les interactions de courte portée entre les atomes de l'échantillon et ceux de la pointe AFM montée sur un bras de levier qui se comporte comme un ressort. Un trièdre piézoélectrique assure le déplacement très précis (submicrométrique à nanométrique) du bras de levier selon les trois directions de l'espace. D'un point de vue technique, une boucle d'asservissement assure le contrôle de la déflection de ce bras de levier. Quand la pointe balaie la surface de l'échantillon et qu'elle rencontre un changement de relief, la déflection du bras de levier varie. La boucle d'asservissement assurant un balayage de la surface à déflection de bras de levier constante, le trièdre piézoélectrique doit déplacer la pointe pour compenser ce changement de relief et revenir à la déflection de consigne. L'enregistrement du déplacement de la pointe reproduit ainsi le relief de la surface (Rivoal & Frétigny, 2005).

La diffraction des rayons X est une technique non destructive basée sur l'interaction des photons X avec les atomes du matériau analysé. Si ce matériau est cristallisé, ses atomes sont organisés de manière périodique dans les trois directions de l'espace et forment des familles de plan. Dans ce cas, le faisceau incident arrivant sur l'échantillon avec un angle $\theta_X$ est dévié dans des directions privilégiées : ces ondes diffuses se recombinent au niveau du détecteur sous forme d'interférences constructives qui vérifient la loi de Bragg :

$$2d_{int}sin\theta_X = \gamma\lambda \qquad Eq.2.1$$

où d est la distance interréticulaire, γ un entier qui correspond à l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde du faisceau X utilisé. Dans le cadre de ce travail, les mesures sont réalisées en incidence rasante : la source de photons reste fixe et forme un angle de 2° avec la surface de l'échantillon, seul le détecteur des photons déviés se déplace en $\theta_X$. Ce mode permet d'exalter le signal de la couche mince par rapport au substrat massif. Le résultat obtenu est un graphe qui représente l'intensité des photons détectés en fonction de l'angle $\theta_X$. Chaque pic désigne une famille de plans d'atomes et l'ensemble des pics du diffractogramme est caractéristique de la structure du matériau : une comparaison entre la banque de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) et le diffractogramme expérimental permet d'identifier la structure cristalline du matériau analysé.

Les mesures spectroscopiques UV-visible en transmission permettent d'accéder à l'évaluation du bandgap du $TiO_2$ (Miquelot, et al., 2019). Il s'agit de de la transition électronique la plus basse entre la bande de valence et la bande conduction qui se traduit sur le spectre par son premier seuil d'absorption optique.

Pour déterminer cette valeur, il faut dans un premier temps évaluer le coefficient d'absorption $\alpha$, en $cm^{-1}$ à partir des spectres de transmission selon la relation :

$$\alpha = -\log\frac{T'}{100}.\frac{1}{e} \qquad Eq.2.2$$

où T' est le pourcentage d'intensité lumineuse transmise et e est l'épaisseur de la couche en cm. La contribution de la réflexion est négligée pour la détermination du band-gap. Ensuite, le traitement de Tauc est réalisé : il consiste en la représentation de $(\alpha h\upsilon)^n$ en fonction de l'énergie E = hυ des photons en eV, selon la relation de Planck-Einstein où h est la constante de Planck et υ la fréquence des photons. Pour les semi-conducteurs à band-gaps directs, le coefficient n à appliquer est de 2 et pour les band-gaps indirects, il est de ½ (López & Gómez, 2011). L'anatase est un semi-conducteur à bandgap indirect : la différence entre les deux est illustrée par la Figure 16. Pour un semi-conducteur indirect, la recombinaison de la paire électron-trou, c'est-à-dire le retour de l'électron de la bande de conduction à la bande de valence, peut se faire de manière radiative par l'émission d'un photon ou de manière non radiative. La transition radiative nécessite l'intervention d'une troisième quasi-particule q, un phonon, afin d'assurer à la fois un déplacement en énergie (photon) et un déplacement dans l'espace des vecteurs d'onde (phonon).

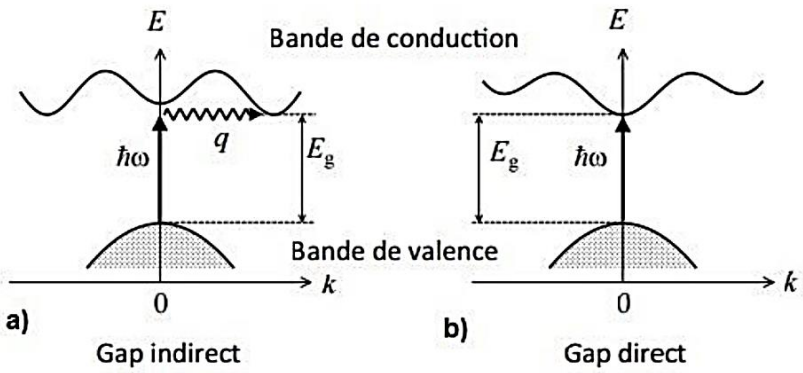



*Figure 16 : Illustration des notions de bandgap a) indirect (cas de l'anatase) et b) direct (cas du rutile) (Labat, et al., 2007)*

## 4.2. Caractérisations spécifiques des fibres de charbon actifs

La caractérisation des fibres de charbon actif est très importante pour deux principales raisons :

- Le choix des supports les plus résistants : pour cela, des mesures de tenue mécanique avant et après traitement thermique sont réalisées
- Pour la comparaison avant et après traitement : des mesures de surface spécifique BET et de la distribution de taille de pores.

### *4.2.1. Mesures de tenue mécanique*

Chaque tissu de charbon actif est testé mécaniquement de deux manières :

- Tenue mécanique en traction des tissus bruts (sans traitement préalable)
- Tenue mécanique en traction des tissus après traitement thermique (passage pendant 4 jours des tissus dans le procédé MOCVD sans dépôt : même cycle de température).

Les tests de traction sont menés sur l'appareil INSTRON 3367 : le déplacement du tissu (mm) en fonction de la charge de traction (N) est suivi via le logiciel d'acquisition Bluehill. Les conditions opératoires sont regroupées dans le Tableau 27.

*Tableau 27 : Conditions opératoires des essais de traction*

| | |
|---|---|
| Profil de vitesse | 1 mm.min$^{-1}$ |
| Eprouvette | 150 x 20 x 0,5 mm$^3$ |
| Distance entre les mors | 100 mm |

Il s'agit ensuite de tracer les courbes représentant la contrainte σ en fonction de la déformation (ici l'allongement $A_l$ puisque l'éprouvette est en traction) avec les relations suivantes :

$$\sigma(MPa) = \frac{F_M}{l \times e} = \frac{F_M\ (N)}{20 \times 0{,}5\ (mm^2)} \qquad Eq.2.3$$

$$A_l = \frac{L - L0}{L0} = \frac{deplacement\ (mm)}{100\ (mm)} \qquad Eq.2.4$$

Avec $F_M$ la force de traction (N).

A partir des courbes contrainte / déformation, il est possible pour chaque tissu de déterminer le module de Young (pente de la partie linéaire du début de la courbe), la contrainte maximale du matériau ainsi que la déformation au début de la rupture. Ces valeurs permettent de statuer quant à la rigidité, la solidité et l'élasticité relatives des échantillons, les uns par rapports aux autres. Chaque condition (nature du tissu, sans et avec traitement thermique) est testée trois fois pour évaluer la dispersion expérimentale.

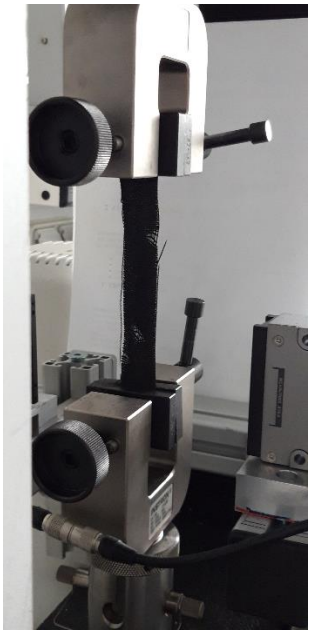


*Figure 17 : Essai de traction sur tissus de charbon actif*

### *4.2.2. Mesure de surface BET*

Les mesures pour la détermination de la surface spécifique BET ont été effectuées à l'aide de l'appareil Autosorb-I_Quantachrome BELMaster, un appareil d'adsorption volumétrique de gaz du SAP-LGC. Ces mesures ont été réalisées par **Gwenaelle Guittier** technicienne du SAP-LGC.

Avant chaque mesure, chaque échantillon est dégazé sous vide à 200°C pendant 2 h. Pour la détermination de la surface spécifique BET, la méthode BET a été utilisée à partir des isothermes d'adsorption et de désorption du diazote ($N_2$) à 77 K. Cette méthode a été proposée en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller et elle repose sur la théorie d'adsorption multi-couche (Brunauer, et al., 1938). Les hypothèses de cette méthode sont les suivantes :

- La surface de l'adsorbant est énergétiquement homogène (même énergie d'adsorption des sites d'adsorption),

- Pas d'interactions entre les molécules adsorbées,
- L'énergie d'adsorption de la deuxième couche et des couches supérieures sont égales à l'énergie de condensation de l'adsorbant.

Pour calculer la surface BET d'un adsorbant, il faut revenir aux valeurs expérimentales d'adsorption, ici mesurées par l'appareil avec du $N_2$, qui s'écrivent de la manière générale :

$$V_g = \frac{V_m . G . p}{(p_0 - p).\left[1 + (G-1)\left(\frac{p}{p_0}\right)\right]} \qquad (Eq. 2.5.)$$

Avec :

- p : la pression d'équilibre (Pa) ;
- $p_0$ : La pression de vapeur de $N_2$ à la température d'adsorption (Pa) ;
- $V_g$ : le volume de gaz adsorbé ($m^3$) ;
- $V_m$ : le volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche d'adsorption ($m^3$) ;
- G : la constante d'adsorption pour le gaz utilisé.

Cette équation peut être linéarisée si le rapport de p sur $p_0$ est compris entre 0,05 et 0,35 :

$$\frac{p}{V_g.(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m.C} + \frac{G-1}{V_m.C}.\left(\frac{p}{p_0}\right) \qquad (Eq. 2.6.)$$

A partir de cette équation, en traçant $\frac{p}{V.(p_0-p)}$ en fonction de $\left(\frac{p}{p_0}\right)$, l'identification des paramètres $V_m$ et C est aisée. La surface spécifique est alors déterminée par la relation :

$$S_{B.E.T.} = \frac{N_A.\sigma_{N_2}.V_m}{V_{mol}.m_{solide}} \qquad (Eq. 2.7.)$$

Avec :

- $N_A$ : le nombre d'Avogadro (-) ;
- $\sigma_{N2}$ : l'aire d'encombrement d'une molécule de $N_2$ ($\sigma_{N2}$ = 0,162 nm² (McClellan & Harnsberger, 1967)) ;
- $V_{mol}$ : Volume molaire du gaz ($m^3.mol^{-1}$) ;
- $m_{solide}$ : masse de l'échantillon étudié (kg).

Enfin le diamètre de pore moyen ($d_p$) peut également être estimé :

$$d_p = \frac{4.V_p}{S_{B.E.T.}} 10^3 \qquad (Eq.2.8.)$$

### 4.2.3. Distribution de taille de pores

La distribution de taille de pores est obtenue avec le même appareil de mesure que pour la détermination de la surface B.E.T. mais avec une méthode différente : la méthode NLDFT (Non Localized Density Functional Theory). Cette méthode consiste à calculer la courbe de distribution de taille de pores en faisant correspondre l'isotherme d'adsorption théorique du gaz à l'isotherme obtenue expérimentalement. La méthode NLDFT a été couplée avec le modèle géométrique des pores « Slit-shaped pore model » qui est adapté pour les matériaux de type grain ou fibre de charbon actif. De cette manière, l'isotherme d'adsorption est calculée suivant l'équation suivante (Seaton, et al., 1989) :

$$N(P) = \int_0^\infty dH f(H) \rho(P,H) \qquad (Eq.2.9.)$$

Avec H la largeur du pore (nm). Les valeurs calculées sont donc comparées avec celles obtenues expérimentalement par l'adsorption du $N_2$ sur le matériau. Les valeurs de ρ(P,H) sont calculées avec l'équation du modèle NLDFT (Lastoskie, et al., 1993).

## 4.3. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

Basée sur le contraste diffusion des rayons X selon la densité électronique de la matière irradiée, la technique SAXS permet d'accéder à la morphologie des matériaux à une échelle allant de 1 à 100 nm : elle donne notamment accès à la description de la porosité (volume, taille et forme des pores). L'ensemble des mesures a été réalisé par **Pierre Roblin** (site de Rangeuil du LGC) qui a également participé à la rédaction de cette partie descriptive.

### 4.3.1. Matériel

Les mesures SAXS (Small Angle XRay Scattering) ont été réalisées sur le banc de mesure XEUSS 2.0 de la société Xenocs (France) équipé d'une source GeniX3D délivrant un faisceau monochromatique basé sur la radiation Kα du cuivre (λ = 1.54 Å) (Figure 18). Le banc de mesure comporte également un détecteur à pixels PILATUS 1M (DECTRIS) muni d'une surface de détection de 172x172 mm. La distance échantillon détecteur a été fixée à 526 mm donnant une gamme de q comprise entre 0.013 et 1.07 $Å^{-1}$, avec q vecteur de diffusion égal à $4\pi\sin\theta_X/\lambda$ et $2\theta_X$ correspondant à l'angle de diffusion. La distance échantillon-détecteur a été calibrée avec du béhénate d'argent ($d_{001}$ = 58.34 Å). Les échantillons de tissu de charbon actif ont été placés perpendiculairement au faisceau sur une platine motorisée et pour limiter

l'absorption/diffusion par l'air, l'ensemble de la chaine mesure a été placée sous un vide primaire. Une procédure de cartographie point par point (6 points) a été réalisée pour chaque échantillon avec une durée d'exposition de 600 s. Ainsi les résultats obtenus sont la variation de l'intensité diffusée des rayons X en fonction du vecteur de diffusion q. Après contrôle, les 6 courbes SAXS issues d'un même échantillon ont été moyennées, corrigées par soustraction du bruit de fond, divisées par le facteur de transmission, le temps d'acquisition et l'épaisseur de l'échantillon afin d'obtenir des données SAXS calibrées en unité absolue $cm^{-1}$. La représentation des données et le calcul des modèles ont été réalisés à l'aide du programme SASVIEW (SasView, http://www.sasview.org/).

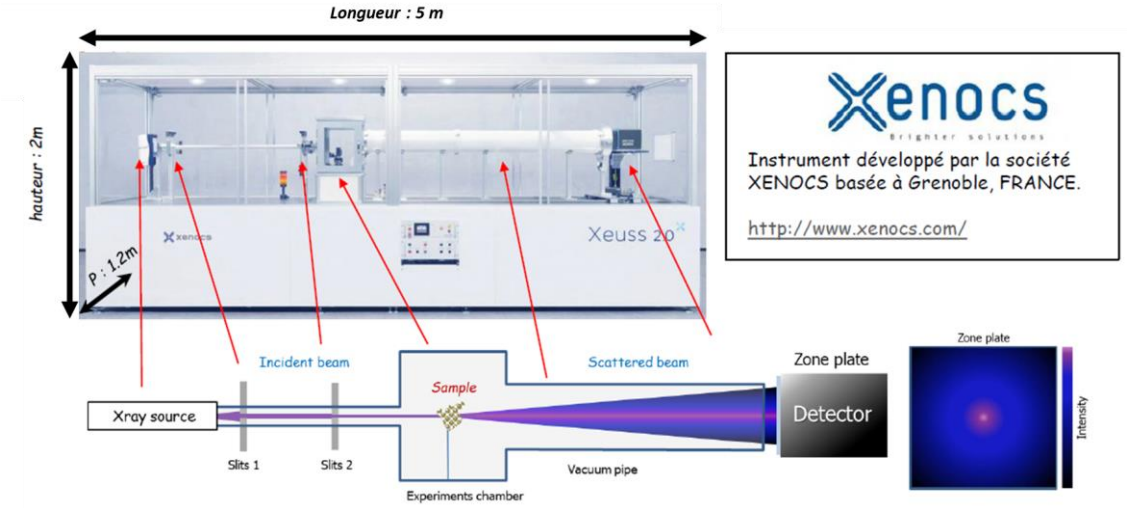



*Figure 18 : Dispositif SAXS utilisé pour ces travaux*

### 4.3.2. Méthode d'analyse

Le signal SAXS va permettre d'accéder à diverses informations sur la nature du matériau analysé comme illustré par la Figure 19.

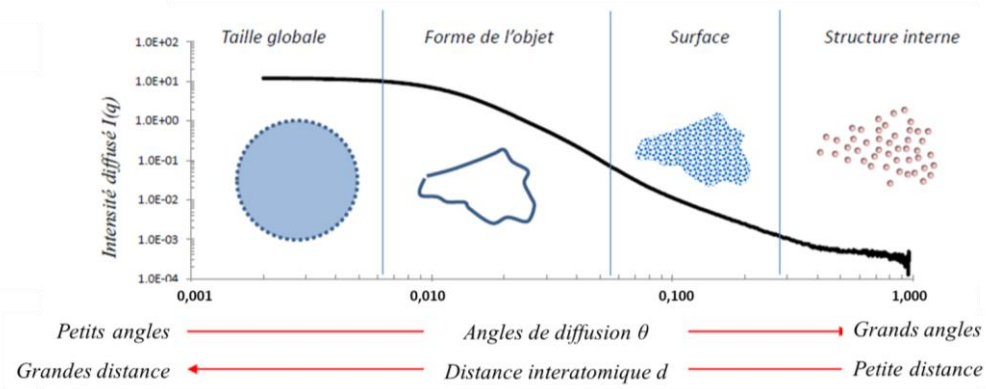



*Figure 19 : Exemple de signal SAXS et propriétés correspondantes*

Le signal permet une description multi-échelle du matériau. Au fur et à mesure de l'augmentation de l'angle de diffusion (inversement proportionnel à la distance décrite), il est possible d'estimer la taille globale du matériau (comme le diamètre d'un fil), puis sa forme (sphère parfaite, sphère ayant des cavités ou pores, cylindre …) et enfin sa surface et sa structure interne (taille de pores, organisation des atomes …). Afin que cette description soit complète, il est important de choisir le modèle adéquat qui va permettre la détermination de paramètres clés.

Le charbon actif chargé en molécules a été largement étudié par SAXS pour caractériser l'organisation multi-échelle de sa structure mais également pour évaluer la localisation et le degré d'imprégnation quand le carbone microporeux est mis en contact avec des solutions de molécules de petites dimensions. Plusieurs études proposent différentes approches pour décrire les différents niveaux de structures comme le modèle de Kalliat (Kalliat, et al., 1981) ou sa version modifiée appliquée au charbon actif imprégné (McDonald, et al., 2014). Saurel et al. (2019) propose une équation à trois paramètres pour décrire la structure allant de la surface des macropores jusqu'à la structure atomique (Saurel, et al., 2019) avec un paramètre intermédiaire basé sur l'équation de Teubner-Stray pour décrire les micropores, plus communément utilisée dans le cas des microémulsions (Teubner & Strey, 1987). Dans ces travaux, deux modèles seront étudiés :

- **Un modèle suivant l'équation de Teubner-Stray :**

$$I(q)_{Teubner-Stray} = I_0 \frac{1}{1 + C1q^2 + C2q^4} \qquad (Eq. 2.10)$$

Avec C1 et C2 comme paramètres ajustables, on peut déterminer la distance entre les pores *d*, le rayon moyen des pores *r* et la fraction volumique $\varphi$ (Saurel, et al., 2019).

Ce modèle a été sélectionné en raison de son utilisation par Saurel et al. Toutefois son application pour les fibres de charbon peut être discutée en raison de sa principale utilisation pour des cas de microémulsions. Il servira pour cette étude à valider notre approche en comparant les paramètres d'ajustement des modèles en l'appliquant à la partie micropore de la courbe.

- **Un modèle à deux composantes utilisant une loi puissance :**

C'est un modèle combiné implémentant un premier terme décrivant la région des petits angles correspondant à la surface des macropores sur la base d'une équation de loi de puissance décroissante est proposé. Le second terme permet de décrire le reste de la courbe

SAXS avant la contribution de la structure interne et basé sur une équation de diffusion de sphères polydisperses en interaction à courtes distances (facteur de structure).

Avec le modèle de cette étude à deux composantes, les micropores de la fibre de charbon actif peuvent être assimilés à une distribution en taille de sphères vides dispersées dans une matrice de carbone, interagissant à courte distance. Cette équation utilise le facteur de forme *P(q)* de la sphère avec une distribution Gaussienne sur le rayon, multiplié par un facteur de structure *S(q)* pour prendre en compte les interactions à faible distance. La variation d'intensité *I(q)* aux petits angles décroit linéairement avec q en représentation double logarithme Log I(q) vs Log q et peut donc être décrite par une loi de puissance décroissante dont la valeur de l'exposant P nous renseigne sur l'état de surface des macropores. L'intensité totale diffusée I(q) peut s'écrire sous la somme des deux contributions décrites ci-dessus :

$$I(q)_{global} = I(q)_{agglomerates} + I(q)_{sphere} * S(q) \qquad (Eq. 2.11)$$

$$I(q)_{global} = Aq^{-P} + \frac{B}{V_S}\left[\frac{3V(\Delta\rho)(\sin(qr) - qrcos(qr)}{(qr)^3}\right]^2 * S(q) \qquad (Eq. 2.12)$$

Avec A et B comme facteurs d'échelle, P correspondant à l'exposant de la loi de puissance. La sphère est décrite par son volume $V_S$, son rayon r et le contraste par rapport à la matrice $\Delta\rho$. Le facteur de structure S(q) utilisé ici correspond au modèle de « sphères solides en interaction » décrit par Percus-Yevick fournissant des informations sur la distance moyenne entre les sphères et la fraction volumique. L'ajustement du modèle sur les courbes expérimentales se fait avec les paramètres énoncés ci-dessus. Pour le calcul du contraste, il a été fixé le facteur SLD égal à 15.3e-6 $Å^{-2}$ comme valeur de longueur de diffusion pour le carbone et zéro pour l'intérieur des pores vu que l'expérience est réalisée sous vide. Les paramètres clés, dont les valeurs seront commentées, sont : P correspondant à l'exposant de la loi de puissance, la matrice $\Delta\rho$ , r le rayon des pores et d la distance les pores.

Les deux modèles proposés sont alors différents en termes de représentation de la phase solide. L'approximation du second modèle de la forme sphérique des pores peut être contestée dans le cadre des ACF. D'autres modèles existent prenant en compte une forme cylindrique de pores, qui semblerait plus adéquat, mais plus difficilement mis en œuvre (Jafta et al 2017 ; Saurel et al. 2019). Cette partie concernant le choix du modèle mériterait un travail plus approfondi qui n'a pas pu être effectué dans cette étude. C'est pourquoi l'interprétation des résultats du SAXS s'est appuyée essentiellement surl'analyse de l'allure des courbes résultantes plutôt que sur les données obtenues grâce aux modèles.

## Références

Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society,* 60(309).

Caço, A. I. et al., 2008. Solubility of Antibiotics in Different Solvents. Part II. Non-Hydrochloride Forms of Tetracycline and Ciprofloxacin. *Industrial & Engineering Chemistry Research,* Volume 47, pp. 8083-8089.

Duminica, F.-D., Maury, F. & Hausbrand, R., 2007. Growth of $TiO_2$ thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications. *Surface and Coatings Technology,* 201(22-23), pp. 9304-9308.

González-Labrada, K. et al., 2018. Enhancement of ciprofloxacin degradation in aqueous system by heterogeneous catalytic ozonation. *Environmental Science and Pollution Research.*

INRS, 2013. *Dioxyde de titane - Fiche toxicologique n°291.* [En ligne] Available at: http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_291 [Accès le 30 04 2020].

Jafta C.J. et al., 2017. Correlating pore size and shape to local disorder in microporous carbon: A combined small angle neutron and X-ray scattering study. *Carbon*, 123, pp.440-447.

Kalliat, M., Kwak, C. & Schmidt, P., 1981. Dans: B. Blaustein, B. Bockrath & S. Friedman, éds. *In New Approaches in Coal Chemistry.* Washington DC: American Chemical Society, p. 3.

Labat, F. et al., 2007. Density functional theory analysis of the structural and electronic properties of $TiO_2$ rutile and anatase polytypes: Performances of different exchange-correlation functionals. *Journal of Chemical Physics,* Volume 126, p. 154703.

Lastoskie, C., Gubbins, K. & Quirke, N., 1993. Pore size distribution analysis of microporous carbons: A density functional theory approach. *Journal of Physics and Chemistry,* 97(4786).

Li, S. & Hu, J., 2018. Transformation products formation of ciprofloxacin in UVA/LED and UVA/LED/$TiO_2$ systems: Impact of natural organic matter characteristics. *Water Research,* Volume 132, pp. 320-330.

López, R. & Gómez, R., 2011. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial $TiO_2$: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology,* 61(1), pp. 1-7.

McClellan, A. & Harnsberger, H., 1967. Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science,* April, 23(4), pp. 577-599.

McDonald, M., Smith, W. & Dahn, J., 2014. A study of small angle X-ray scattering from impregnated activated carbons. *Carbon,* Volume 68, pp. 452-461.

Miquelot, A. et al., 2019. $TiO_2$ nanotree films for the production of green $H_2$ by solar water splitting: From microstructural and optical characteristics to the photocatalytic properties. *Applied Surface Science,* Volume 494, pp. 1127-1137.

Rivoal, J.-C. & Frétigny, C., 2005. Microscopie à force atomique (AFM) [En ligne]. *Techniques de l'ingénieur,* Volume Réf : R1394 v1.

Ruste, J., 2009. Microanalyse X par sonde électronique - Principe et instrumentation [En ligne]. *Techniques de l'ingénieur,* Volume Réf : P885 v3.

Sánchez Mirón, A. et al., 2000. Assessment of the photosynthetically active radiation in outdoor photobioreactors using oxalic acid/uranyl sulfate chemical actinometer. *Journal of Applied Phycology,* 12(3), pp. 385-394.

Sarantopoulos, C., 2007. *Photocatalyseurs à base de $TiO_2$ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux.* [En ligne] Available at: http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000545/ [Accès le 13 02 2020].

Sarantopoulos, C. et al., 2009. Microfibrous $TiO_2$ supported photocatalysts prepared by metal-organic chemical vapor infiltration for indoor air and waste water purification. *Applied Catalysis B: Environmental,* 91(1-2), pp. 225-233.

Saurel, D. et al., 2019. A SAXS outlook on disordered carbonaceous materials for electrochemical energy storage. *Energy Storage Materials,* Volume 21, pp. 162-173.

Seaton, N., Walton, J. & Quirke, N., 1989. A new analysis method for the determination of the pore size distributions of porous carbon from nitrogen adsorption measurements. *Carbon,* Volume 27, p. 853.

Sigma-Aldrich Chimie Sarl, 2020. *Sigma Aldrich.* [En ligne] Available at: https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=FR&language=fr&productNumber=718467&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F718467%3Flang%3Dfr [Accès le 30 04 2020].

Teubner, M. & Strey, R., 1987. Origin of the scattering peak in microemulsions. *The Journal of Chemical Physics,* Volume 87, p. 3195.

Triquet, T. et al., 2020. $TiO_2$ MOCVD coating for photocatalytic degradation of ciprofloxacin using 365 nm UV LEDs - kinetics and mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 8(6), p. 104544.

# Chapitre 3 : Etude de la dégradation photocatalytique de la ciprofloxacine en utilisant du $TiO_2$ déposé par MOCVD

L'état de l'art a permis de mettre en avant deux techniques de traitement de l'eau et leur couplage : la photocatalyse avec $TiO_2$ et l'adsorption sur fibres de charbon actif. Ce chapitre va présenter l'étude de la dégradation photocatalytique de la CIP en utilisant un dépôt de $TiO_2$ réalisé par MOCVD. Les méthodes d'analyses et expérimentales pour la réalisation de ces manipulations ont déjà été présentées dans le chapitre précédent (chapitre 2). Le dispositif expérimental utilisé est celui présenté partie 2.3, la technique de dépôt du photocatalyseur a également été décrite partie 2.1, et enfin les analyses du liquide (suivi de concentration, COT, identifications des produits de transformation…) ont été répertoriées parties 3.

Après une brève description du revêtement de $TiO_2$ utilisé, le chapitre se focalise sur l'établissement cinétique de dégradation et sur sa modélisation, en positionnant les résultats par rapport à une référence de $TiO_2$ P25. Les produits de transformation sont identifiés ce qui permet d'établir un bilan matière partiel. L'étude est ensuite déployée sur une eau réelle afin d'identifier d'éventuels effets de matrice.

Enfin, des analyses additionnelles terminent ce chapitre : elles abordent l'influence de la morphologie du revêtement et de la concentration initiale sur les cinétiques de dégradation de la CIP ainsi que les perspectives de réutilisation d'une plaque de verre revêtue de $TiO_2$ sur plusieurs cycles de photodégradation.

Ce chapitre est présenté sous la forme d'un extrait de l'article *« Triquet T., Tendero C., Latapie L., Manero M-H., Richard R. & Andriantsiferana C., (2020). $TiO_2$ MOCVD coating for photocatalytic degradation of ciprofloxacin using 365 nm UV LEDs – kinetics and mechanisms. Journal of Environmental Engineering ».* Les analyses additionnelles seront incrémentées en fin d'article.

Par conséquent l'ensemble de ce chapitre a été rédigé en anglais afin de garder une cohérence stylistique.

# Chapitre 3 : Etude de la dégradation photocatalytique de la ciprofloxacine en utilisant du $TiO_2$ déposé par MOCVD

Introduction ..... 114

1. Characterizations of $TiO_2$ coating ..... 115

2. Photocatalytic degradation ..... 117

2.1. Kinetics degradation ..... 117

2.2. Kinetics modelling ..... 119

2.3. Mineralisation of water ..... 121

3. Identification of transformation products ..... 122

4. Photocatalytic degradation in a real spiked water ..... 127

5. Additional investigations ..... 130

5.1. Influence of the coating morphology ..... 130

5.2. Influence of the initial concentration of CIP ..... 131

5.3. Successive uses of the photocatalyst ..... 133

6. Conclusion ..... 134

References ..... 135

## Introduction

For this study, the selected fluoroquinolone target molecule is the antibiotic CIP, which is representative of a persistent micropollutant after conventional wastewater treatment (Margot, et al., 2013; Al-Maadheed, et al., 2019). To degrade this molecule, photocatalysis was investigated using a $TiO_2$ MOCVD coating on the upper glass window of a channel reactor and irradiated by a monochromatic LED lamp at 365nm.

The objective of this work is to study the performance of this catalyst under specific operating conditions where the quantity of catalyst used is 5 to 10 times lower than most of the work reported in the literature. The performance is then compared to the classical powder catalyst P25. In addition, a precise determination of the transformation products formed has been developed through the use of high-performance analytical techniques. Photocatalysis and photolysis experiments are compared in order to identify the reaction pathways. This study also investigates the choice of an accurate model for the photocatalytic CIP degradation. The use of kinetics models can be an advantage for describing performances and to compare different catalysts. Two categories of models can be used: theoretical and empirical kinetics models (Ateia, et al., 2020). In this study, theoretical kinetics model will be investigated. Most of the authors modelled the photocatalytic degradation with a first-order equation corresponding to a simplified Langmuir-Hinshelwood (L-H) model or with a second-order model (Rizzo, et al., 2009). However, these models are not always adequate due to simplifying assumptions which can be discussed (Asenjo, et al., 2013). Therefore, the L-H model, studied in this study, appears to be a more suitable and very effective modeling method (Ateia, et al., 2020). Finally, the influence of the liquid matrix is investigated by replacing distilled water with a real effluent from a wastewater treatment plant.

## 1. Characterizations of $TiO_2$ coating

$TiO_2$ coatings were deposited on both Pyrex and silicon substrates: their morphology is columnar as illustrated by SEM photos on Figure 20. Figure 20(a) shows a top view of the coating indicating full coverage of the substrate and cross-section on Figure 20(b) allows the estimation of the thickness of the coating at 1.6±0.2µm. The quadratic roughness (31±1nm) as well as a mean column diameter around 0.2µm were deduced from AFM topographic measurements (see Figure 21). This columnar morphology was selected on purpose in order to reach a developed area (and thus photocatalytic surface) as high as possible.

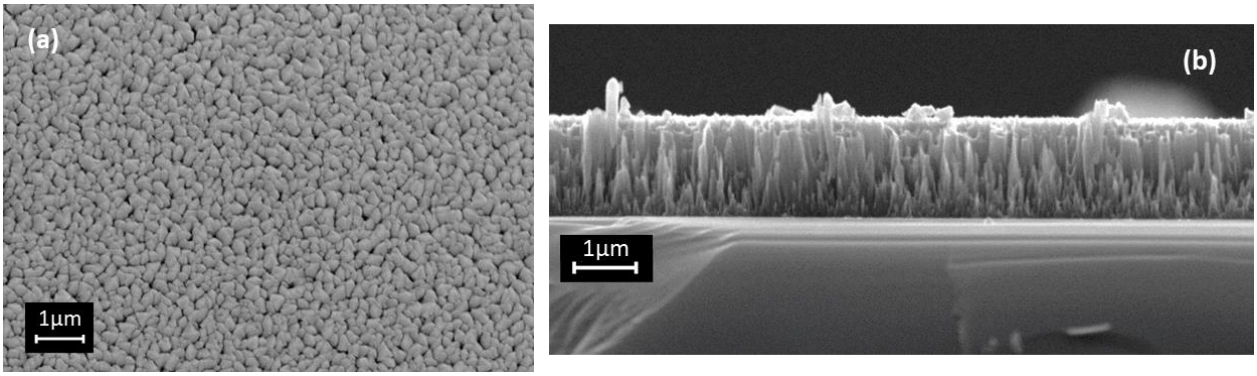



*Figure 20 : SEM photos of $TiO_2$ coating on silicon substrate: (a) top view and (b) cross section of the coating*

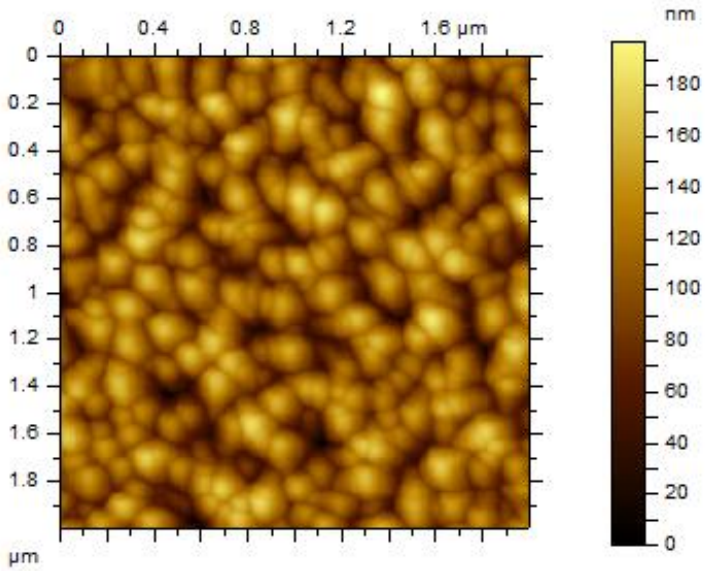



*Figure 21: AFM topography of the surface of $TiO_2$ coating*

The crystalline structure is pure anatase, as confirmed by the XRD analysis: no peaks from the rutile structure were detected according to the JCPDS cards depicted for comparison as shown

in Figure 22. Previous work on $TiO_2$ structures (Al-Mamun, et al., 2019) has shown that anatase phase has a better photocatalytic activity than other phases such as rutile or brookite.

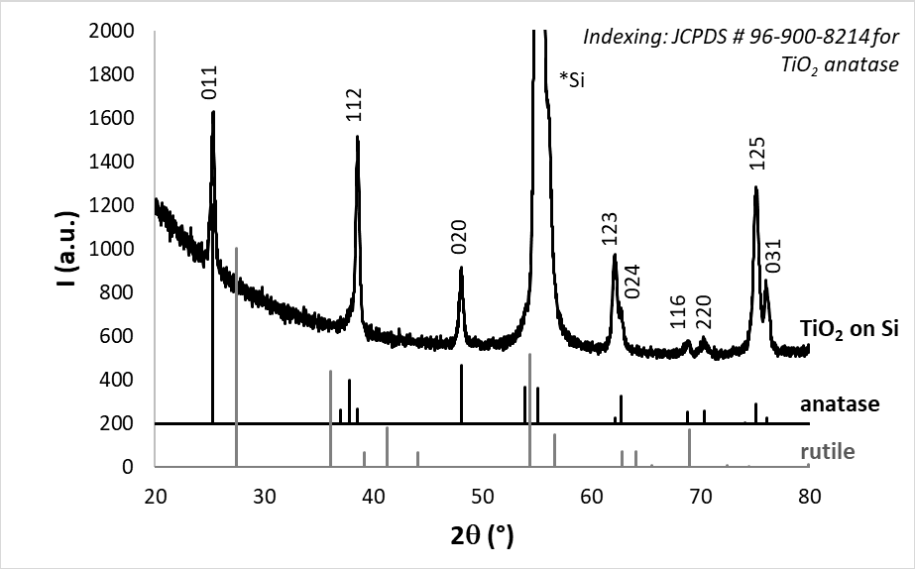



*Figure 22 : XDR analysis of $TiO_2$ coating*

UV-Vis transmission measurements performed on the $TiO_2$ coated Pyrex at 200-800nm highlighted near total absorption of the UV LED radiation, as shown in Figure 23. The interference fringes in the visible range were in agreement with the thickness of the coating estimated by SEM. Low transmittance can be seen at 365nm, which is the wavelength used for the photocatalysis reaction. This coating will therefore have photocatalytic properties.

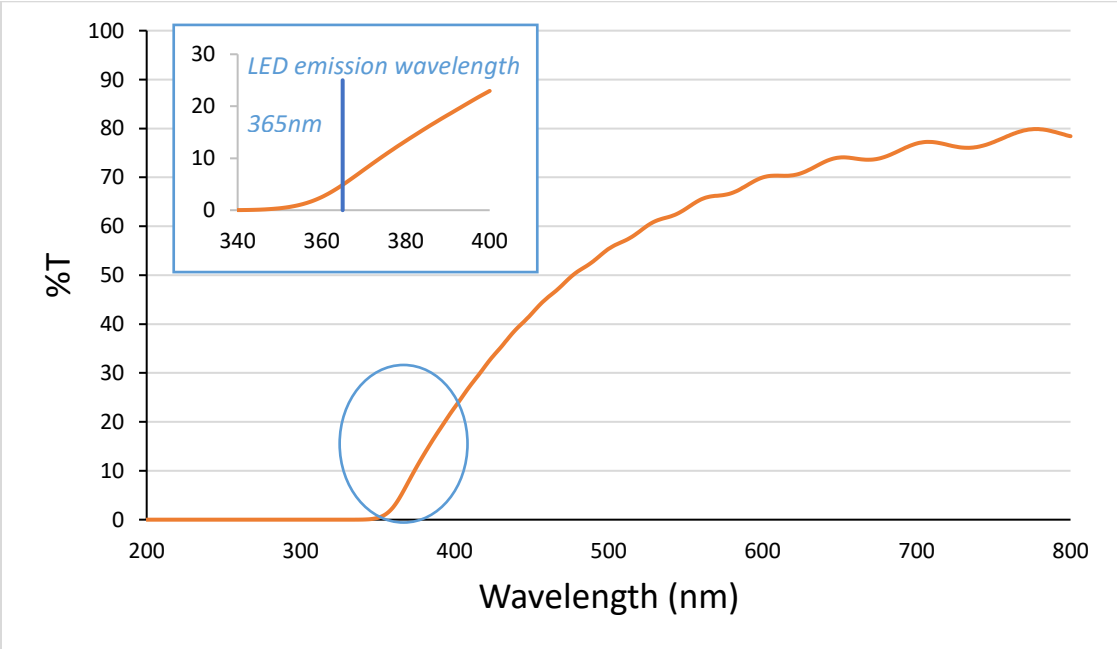



*Figure 23 : UV-VIS spectrum of coating*

Moreover, in order to determine the optical band-gap Eg of the coatings, the Tauc plot (Viezbicke, et al., 2015) of the absorption coefficient $\alpha$ for indirect semi-conductors, deduced from transmission measurements as shown in Figure 24 was used. A value of 3.1eV is found, which is in agreement with a previous work for similar coatings (Miquelot, et al., 2019).

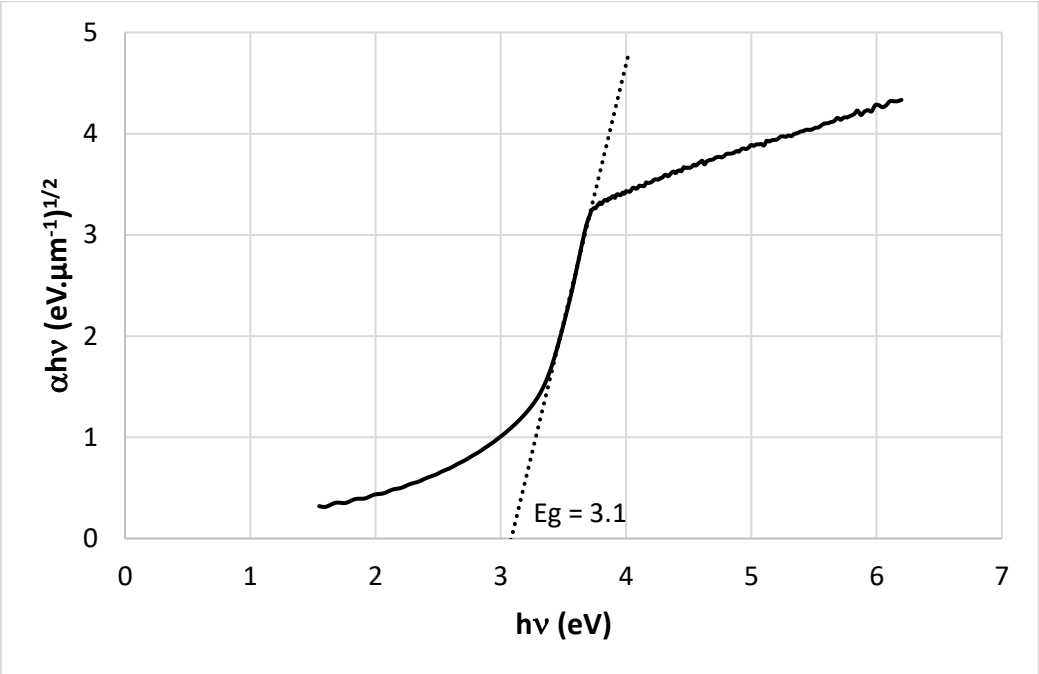



*Figure 24 : Determination of the band gap energy of coating*

## 2. Photocatalytic degradation

### 2.1. Kinetics degradation

Figure 25 shows a weak adsorption of CIP (3%) after 8 h in the glass and hydraulic system, a significant degradation of CIP by photolysis (75% after 8 h) and a total degradation of CIP by photocatalysis (with powder of $TiO_2$ – P25 and coating after respectively 1 h and 7 h).

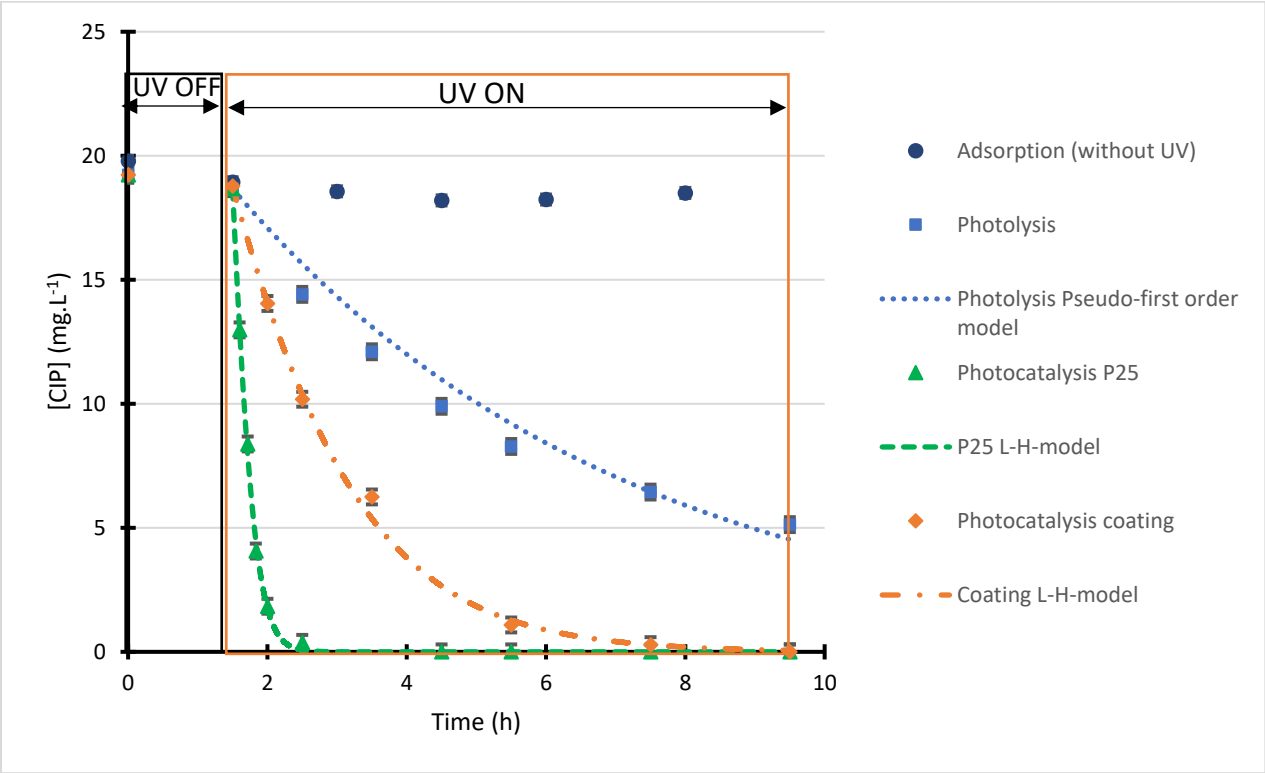



*Figure 25 : Kinetics of degradation of ciprofloxacin by photolysis and photocatalysis ($C_0$ = 20 mg.L$^{-1}$ ; V = 100 mL ; I = 10 mW.cm$^{-2}$ ; columnar coating 12 mg or $m_{P25}$ = 5.6 mg ; $Q_V$ = 200 mL.min$^{-1}$ ; T = 25°C)*

Indeed, the photolysis of CIP was expected from its absorption UV-spectrum given in Figure 26. The LED panel emitted UV at 365 nm and even though CIP absorbance is weak (0.071) for this wavelength, it appeared sufficient to eliminate ciprofloxacin by UV alone (photolysis reaction) (Van Doorslaer, et al., 2011).

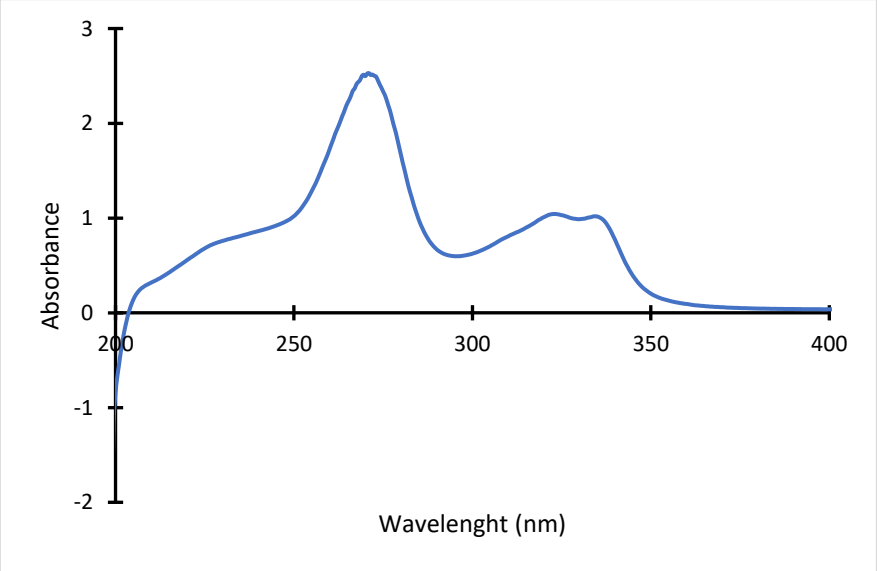



*Figure 26: Absorbance spectrum of ciprofloxacin*

In order to compare the $TiO_2$ powder and $TiO_2$ coating experiments, both experiments were carried out with a similar amount of $TiO_2$ (around 12±1 mg). With the $TiO_2$ powder, less than 30 min of irradiation were required to remove 75 % of CIP, whereas 8 h were necessary with direct photolysis. Moreover, it was observed that CIP was totally degraded by photocatalysis with the P25 powder after 1 h of irradiation. Other studies have reported the same trend with $TiO_2$ powder: CIP could be degraded by both techniques with faster kinetics obtained with photocatalysis (Van Doorslaer, et al., 2011; Salma, et al., 2016; Li & Hu, 2018). For photocatalysis with $TiO_2$ coating, 5 h of irradiation were necessary to eliminate 75 % of CIP and 7 h for a total degradation. This phenomenon has been already reported with methylene blue and carbamazepine (Murgolo, et al., 2019; Dulian, et al., 2019). It clearly appeared that a faster kinetic degradation of CIP was achieved with $TiO_2$ powder than with the coating. In the case of $TiO_2$ coating, even if the mass of the coating was equal to the amount of powder, part of the coating could not react with the liquid phase. This is due to the fact that the coating was fixed on the glass and therefore not directly available. Moreover, when the $TiO_2$ powder was used, the photocatalyst was homogeneously distributed in the liquid and directly in contact with CIP molecules which implied a faster reaction. The hydrodynamics inside the reactor was assessed, and the flow was laminar (Reynolds number of 303). In laminar flow, there is not enough turbulence to allow efficient contact between the liquid and the coating. To improve the kinetics, a higher flowrate should be used. However, this configuration has been chosen to have a longer irradiation time with a view to switch to continuous mode (i.e. long residence time for a small reactor).

## 2.2. Kinetics modelling

Experimental data were used to determine various kinetic parameters. First, the kinetic parameters of photolysis reaction were determined using a first-order kinetic model (R.3.1) (Cox, et al., 1996; Zhang, et al., 2019):

$$-\frac{dC}{dt} = k_{photolysis}C \qquad (R.3.1)$$

A combination of the photolysis model with the complete Langmuir-Hinshelwood model was used to predict the degradation of the CIP during photocatalysis experiments:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} + k_{photolysis}C \qquad (R.3.2)$$

where C represents the concentration of CIP, k is the kinetic constant of photocatalysis reaction, $K_{ad}$ is the adsorption constant on the surface of catalyst and $k_{photolysis}$ is the kinetic constant of photolysis reaction.

In the literature (Rizzo, et al., 2009), most authors have simplified the Langmuir-Hinshelwood model by considering the product $K_{ad}C << 1$. In this case, the model can be simplified and takes the form of a pseudo-first order kinetic model where $kK_{ad} = k_{app}$.

$$-\frac{dC}{dt} = kK_{ad}C + k_{photolysis}C = k_{app}C + k_{photolysis}C \qquad (R.3.3)$$

Both photocatalysis models have been investigated due to new contradictory results (Asenjo, et al., 2013), where the pseudo-first order seems not suitable for photocatalysis modelling. The aim of this modelling is to show which model can be used for this system.

A classical method of determining non-linear equations has been used for the Langmuir-Hinshelwood coefficients. This method was applied via a MatLab code using the simulannealbnd function (Schälte, et al., 2018; Kirkpatrick, et al., 1983) and using the minimisation of the summation of the square of the difference between calculated and experimental concentrations as convergence criteria (code in annexe p212).

Kinetic degradation by photolysis reaction was studied and the classic first order kinetic model gave good results. As shown in Figure 25, this model represents rather correctly the CIP elimination ($r^2$=0.959) and the kinetic constant obtained $k_{photolysis}$ was estimated at 0.00295 $min^{-1}$.

For photocatalysis experiments, the Langmuir-Hinshelwood model (equation 2) was compared to a pseudo-first order model (equation 3). For both models, the value of $k_{photolysis}$ used was the value estimated previously. The parameters obtained with the $TiO_2$ coating and P25 $TiO_2$ for both models are presented in Table 1. The pseudo-first order kinetic model showed a good representation of the CIP degradation ($r^2 > 0.98$), however its use will be discussed. An excellent agreement was obtained between the Langmuir-Hinshelwood kinetic models and the experimental values as shown in Figure 25. Value for pseudo-first order kinetic calculated in Table 1 for P25 is comparable to the literature value for photocatalysis of diclofenac with P25: 0.06 $min^{-1}$ (which is also an antibiotic with similar formula as ciprofloxacin) (Arlos, et al., 2017).

A significant difference between values of $k_{app}$ and the product $kK_{ad}$ was noticed: 0.0648/0.105 $min^{-1}$ for P25 and 0.0085/0.0097 $min^{-1}$ for the $TiO_2$ coating. These deviations show that the hypothesis of $K_{ad}C <<< 1$ cannot be verified. Indeed, the values of $K_{ad}C$ are equal to 1.07 for P25 experiments and 0.57 for coating experiments respectively. The pseudo-first order model is not adapted to these kinetic representations: the Langmuir-Hinshelwood model cannot be simplified as systematically proposed in most publications. By using the Langmuir-Hinshelwood model, it also prove that reaction mostly occurs on adsorbed phase.

*Table 1: Kinetics coefficients of CIP degradation*

| | Pseudo-first order Simplified model ($K_{ad}C << 1$) | | Langmuir-Hinshelwood model | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Study | $k_{app}$ ($min^{-1}$) | $r^2$ | $K_{ad}$ ($L.mg^{-1}$) | $k_r$ ($mg.L^{-1}.min^{-1}$) | $k_rKad$ ($min^{-1}$) | $\sum(C_{mod}-C_{exp})^2$ |
| P25 | 0.0648 | 0.986 | 0.0533 | 1.961 | 0.105 | 0.4146 |
| Coating | 0.0085 | 0.993 | 0.0284 | 0.343 | 0.0097 | 0.0018 |

## 2.3. Mineralisation of water

To follow the mineralisation rate of the CIP in solution, a TOC (Total Organic Carbon) measurement was done before and after treatment (8 hours). Figure 27 represents the evolution of TOC for the different experiments. With the photolysis treatment of the solution, 75% of CIP was degraded but the TOC was decreased by only 9.7%. This means that photolysis completely degraded the CIP but not all the transformation products. Photolysis is a selective reaction; it can only degrade organic compounds which absorbed UV at the same wavelength as the lamp.

Concerning the photocatalysis experiments, a significant degradation of TOC was obtained: 61% with P25 and 68% with the coating. Due to the photocatalyst, CIP and an important part of the transformation products can be degraded. There was no significant difference between the powder and the coating. However, although there was a significant decrease of the TOC, there was no total mineralisation of the CIP. Other molecules were present in the solution and have to be identified.

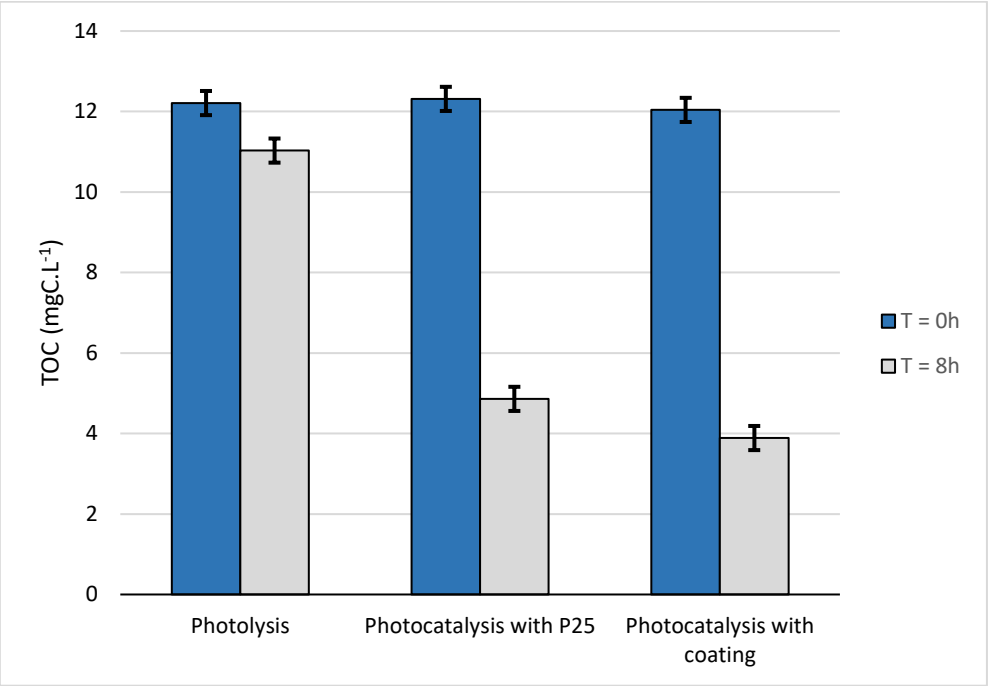



*Figure 27: Evolution of TOC in photolysis and photocatalysis reaction before and after treatment*

## 3. Identification of transformation products

Despite the fact that CIP was totally degraded by photocatalysis, some of the transformation products still remained in the solution. By following the production and degradation of these transformation products, it is possible to explain why the total mineralisation was not achieved. All aromatic transformation products were identified by HPLC-MS (Li & Hu, 2018) and all of the suspected aromatic transformation products are listed in Table 3. These transformation products are representative of three different reaction pathways: oxidation/defluorination, dealkylation and oxidation. Through this analysis, it is possible to track their production and consumption during each experiment. Each retention time for HPLC analysis at 290 nm was assigned and the transformation products were followed by the evolution of the HPLC peak area. The evolution is shown in Figure 28.

As shown in Figure 28(a), during photolysis, ten different aromatic transformation products were identified. While these transformation products were quickly produced, their degradation was weak and slow. Some of them were not degraded; they showed stability to the degradation reaction under UV light (for 8 h of UV treatment). The slow TOC decrease can be explained by the non-degradation of these aromatic transformation products. Photolysis is a selective phenomenon as it can only degrade organic compounds that can absorb at the wavelength of the light used (Speight, 2018). In this study a monochromatic light at 365 nm

was used; the transformation products may not absorb this specific wavelength and hence were not degraded by photolysis. With this specific wavelength, only weak bonds (C-F) or non-aromatic cyclic compounds ($C_4N_2H_9$) seem to be broken.

In contrast, Figure 28(b) and (c) show that all photocatalysis transformation products were formed and degraded during irradiation. While photolysis is a selective phenomenon, photocatalysis is a non-selective process. Through the production of super reactive radicals, many organic compounds can be degraded by the attack of these powerful oxidants. In this study, all transformation products were monitored by HPLC-UV at 290nm, which is the representative wavelength of aromatic compounds.

At the end of the process, all the aromatic compounds were mostly degraded as shown in the last chromatogram in Figure 28 regardless of the form of the catalyst ($TiO_2$ coating or P25). The main difference between using P25 and $TiO_2$ coating is the quantity of transformation product produced. A higher amount of transformation products was formed with P25 due to the fast degradation of CIP. For example, the maximum HPLC peak area for transformation product A was 44.7 mUA.min for P25 while it was only 8.1 mUA.min for $TiO_2$ coating. When $TiO_2$ coatings was used, fewer transformation products were created than with P25 or pure UV: 8 products with $TiO_2$ coating compared with 9 products with P25 $TiO_2$ and 10 products by photolysis. Two reaction pathways seem to be preferential with $TiO_2$ coating: the oxidation and dealkylation pathways. However, the kinetics of the oxidation and dealkylation reactions could be faster than defluorination kinetics.

For both photocatalytic experiments, the TOC values remained high (32 % for the coating and 39% for P25) indicating that other organic compounds were present. Indeed, the presence of smaller organic compounds that were not degraded was expected. The last sample of each experiment was analysed by ionic chromatography. Table 2 shows the identification and quantification of compounds present at the end of treatment. At least three different aliphatic acids were found: formic acid, oxalic acid, as well as acetic and/or propionic acids, which have the same retention time. As expected from the oxidation, defluorination and dealkylation pathways, the other compounds detected were as follows: $F^-$, $NO_2^-$, $NO_3^{2-}$.

*Table 2: Identification and quantification of the final compounds present in water after treatment*

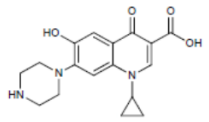
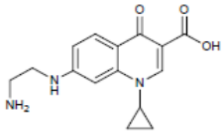
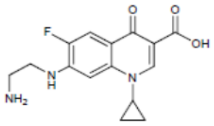
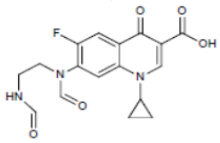
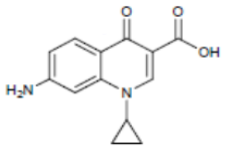
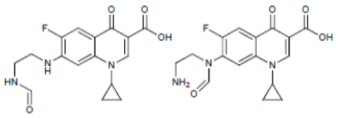
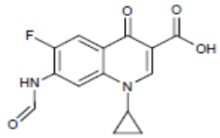
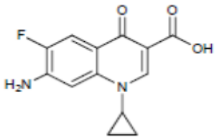
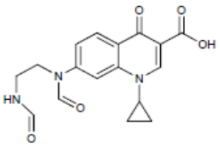
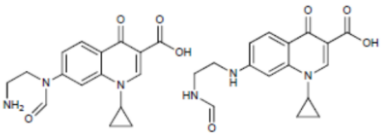
| Ions | $F^-$ ($mg.L^{-1}$) | $HCOO^-$ ($mg.L^{-1}$) | $C_2O_4^{2-}$ ($mg.L^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| **Pure water** | - | 0.02 | - |
| **Coating** | 0.960 ± 0.003 | 0.810 ± 0.006 | 0.360 ± 0.004 |
| **P25 $TiO_2$** | 1.060 ± 0.006 | 1.04 ± 0.02 | 0.210 ± 0.001 |
| **Photolysis** | 0.610 ± 0.003 | 0.620 ± 0.002 | - |

The last sample from each experiment presented a weak presence of small aliphatic acids: formic and oxalic acids. Under these experimental conditions (pH = 6.7±0.1), formic acid was present in form of formate anion ($HCOO^-$) and oxalic acid in form of oxalate dianion ($C_2O_4^{2-}$). These two ions were present in low concentrations: 0.810 $mg.L^{-1}$ (formate) and 0.360$mg.L^{-1}$ (oxalate) for the coating and 1.04$mg.L^{-1}$ (formate) and 0.210 $mg.L^{-1}$ (oxalate) for the P25 $TiO_2$. From these concentrations, the carbon concentration from these ions could be determined which was found to represent 0.31 $mg_C.L^{-1}$and 0.33 $mg_C.L^{-1}$, which was only 8.1% and 6.9% of the final TOC for the coating and P25 $TiO_2$ respectively.

The CIP molecule has only one fluorine atom, therefore the maximum quantity of residual fluorine in the liquid phase has to be equal to the molar number of initial CIP (6.04 x $10^{-6}$ mol), which represents 1.15 $mg_F.L^{-1}$. The analysis of the last sample showed a lower concentration of fluorine than expected (0.96 $mg_F.L^{-1}$ for the coating and 1.06 $mg_F.L^{-1}$ for P25 $TiO_2$). Due to this difference, remaining fluorine atoms were still attached to carbon aromatic rings. As shown in Figure 28(b) and (c), some aromatic transformation products could still be present in the water. Due to their large number of carbon atoms, even a small amount of them can have a significant impact on the value of the TOC explaining a non-zero TOC at the end of the treatment. It is therefore possible that a large part of the remaining TOC is due to the presence of these aromatics in small quantities. Even if the performances of photocatalysis are not entirely satisfactory at the high concentration of CIP tested (20 $mg.L^{-1}$), the utilisation of $TiO_2$ coating showed competitive results to P25 powder.

At the end of one run of photocatalysis experiment, an ICP measurement was performed. The ICP analysis showed only a few amounts of $TiO_2$ coating is release from the glass. A concentration less than 10 $\mu g.L^{-1}$ of titania was found. This shows that $TiO_2$ is strongly attached to the support.

*Table 3: Transformation products: molecule structure, reaction pathway and HPLC retention time*

| Molecule | Molecule structure (Li & Hu, 2018) | Retention time (min) | Reaction pathway | Photolysis | Detection Photocatalysis P25 | Photocatalysis coating |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A |  | 3.0 | Oxidation Defluorination | Yes | Yes | Yes |
| B |  | 3.1 | Oxidation Defluorination | Yes | Yes | Yes |
| C |  | 3.3 | Dealkylation | Yes | Yes | Yes |
| D |  | 4.06 | Oxidation | Yes | Yes | Yes |
| E |  | 4.37 | Dealkylation Defluorination | Yes | Yes | Yes |
| F |  | 4.6 | Oxidation | Yes | Yes | Yes |
| G |  | 4.72 | Oxidation | Yes | Yes | Yes |
| H |  | 4.98 | Dealkylation | Yes | Yes | Yes |
| I |  | 3.9 | Oxidation Defluorination | Yes | Yes | No |
| J |  | 4.3 | Oxidation Defluorination | Yes | No | No |

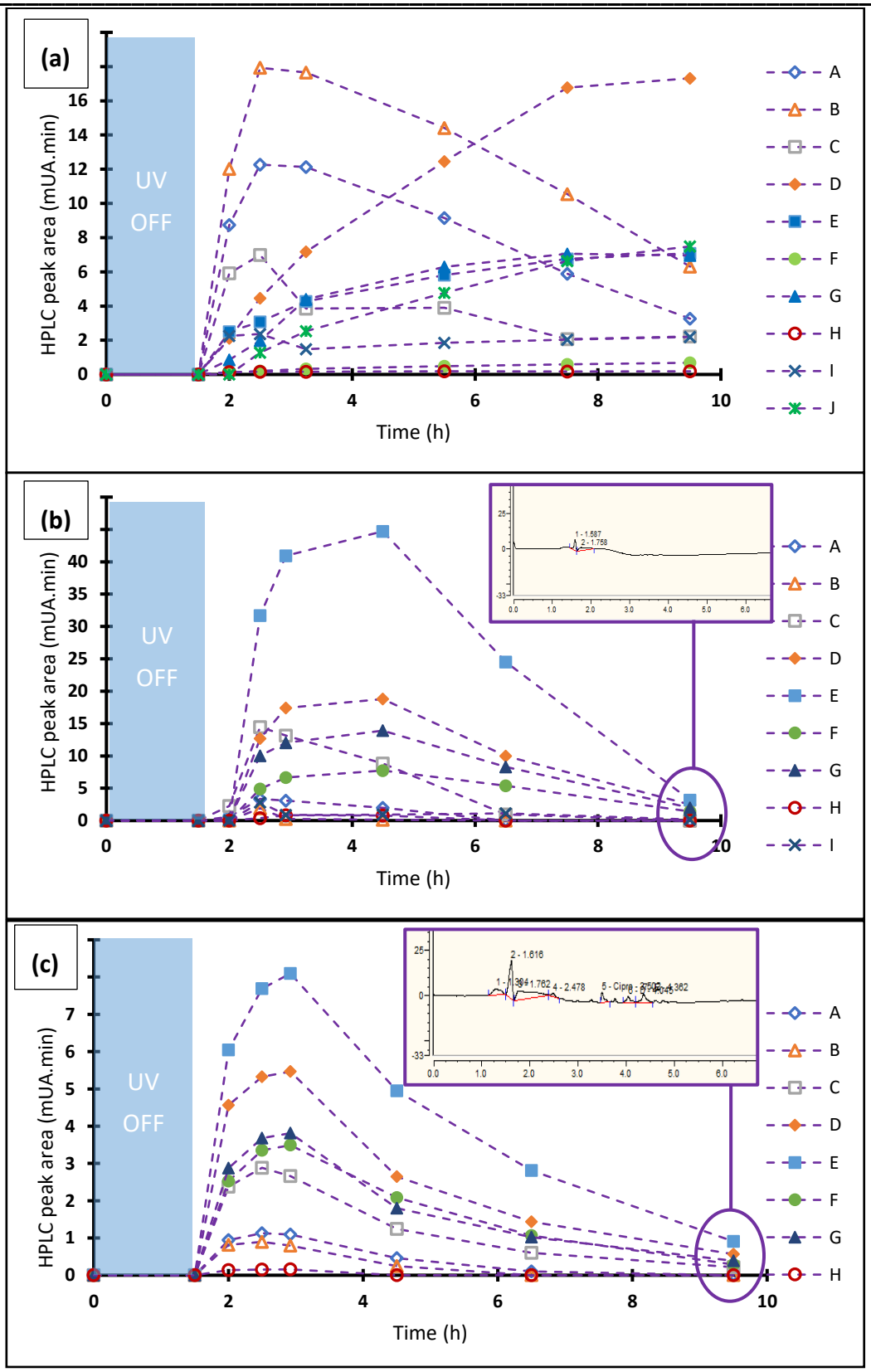



*Figure 28: Evolution of transformation products by photolysis (a), photocatalysis with P25 (b) and coating (c) reactions and last chromatogram for photocatalysis reaction*

## 4. Photocatalytic degradation in a real spiked water

The same experiments were carried out with a spiked real effluent for which the composition is given in chapter 2. Figure 29 compares the previous results obtained using ultra-pure water with the photolysis and photocatalysis (with coating) reaction performance using the real effluent. Only photocatalysis with coating was investigated because of the good efficiency obtained in clean water. With the real effluent, slower kinetic degradations were observed. For photolysis, 35 % of CIP still remains after 8 h of irradiation (compared with 20 % when using clean water) and for photocatalysis, 6 % of CIP remains after 8 h of irradiation (compared with less than 1 % when using clean water).

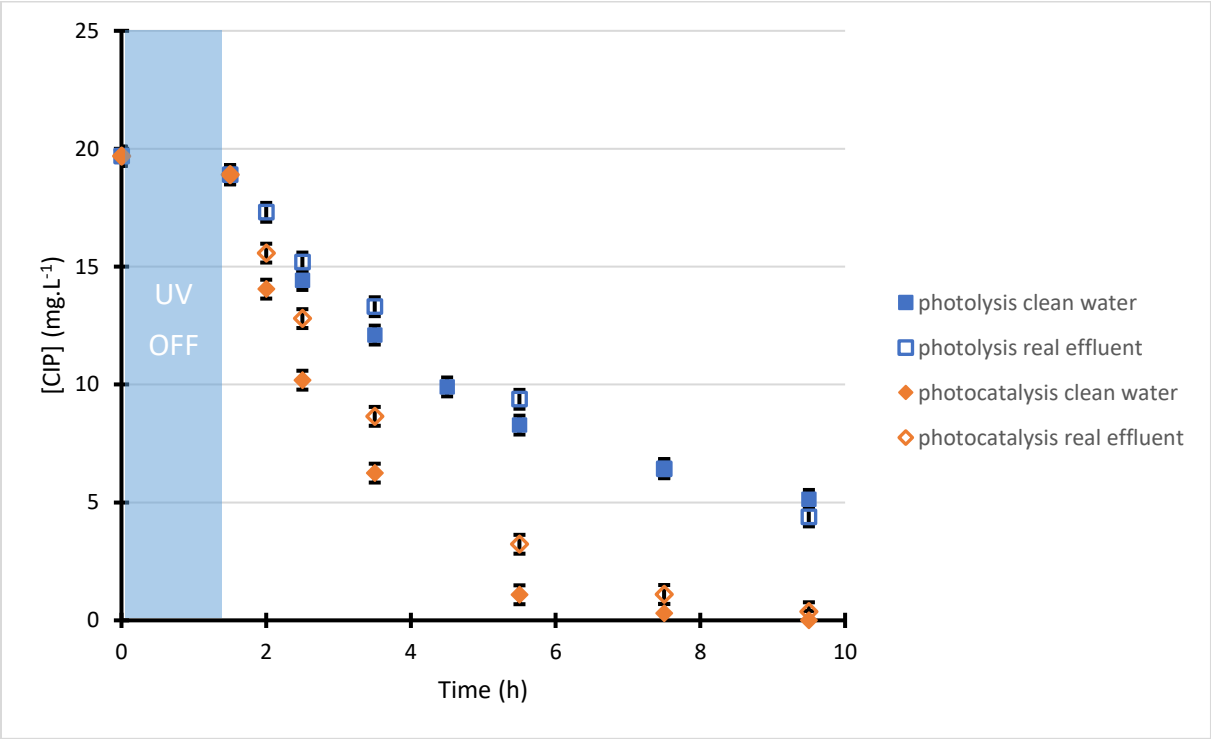



*Figure 29 : Comparison of CIP degradation in ultra-pure water and a real effluent ($C_0$ = 20 mg.L$^{-1}$ ; V = 100 mL ; I = 10 mW.cm$^{-2}$ ; columnar coating 12 mg ; $Q_V$ = 200 mL.min$^{-1}$ ; T = 25°C)*

These differences could be explained by the complex nature of the real effluent which can strongly affect the performance of photocatalysis. The "real effluent" solution at 20 $mg.L^{-1}$ of CIP was prepared by mixing the real effluent with the powder of CIP. Thus, a high TOC value of the real effluent was found (TOC = 40 $mg_C.L^{-1}$) in comparison with 20 $mg.L^{-1}$ CIP/ultra-pure water (13 $mg_C.L^{-1}$). This higher value was due to the presence of organic compounds in this effluent and some of them are probably hardly oxidizable. That is why the organic compounds already present in the solution compete with CIP. The same interpretation explains the lower performance of photolysis with a TOC decrease of only 1 $mg_C.L^{-1}$ ($TOC_f$ = 39 $mg_C.L^{-1}$).

Compounds such as inorganic ions were also present ($HCO_3^-$ for example), having a well-known scavenger effect. The same trend was observed during the photocatalytic degradation of carbamazepine (Gao, et al., 2019) and cylindrospermopsin (Zhang, et al., 2015). Indeed, $HCO_3^-$ ions can directly react with hydroxyl radicals in order to create other radicals ($CO_3^{2-\bullet}$) that are more highly selective and less reactive. Thus, reactive site of $TiO_2$ were less readily available for the degradation of CIP or transformation products. After photocatalytic degradation, 20 $mg_C.L^{-1}$ still remained in the solution corresponding to 50% of TOC decrease.

As in ultra-pure water experiment, CIP was totally removed after 7 h (10 h in real effluent) but a total mineralisation was not reached even after 8 h of treatment. Figure 30 shows the same trend for both reactions; many transformation products still remained in solution after 8 h of UV-treatment. The photocatalysis reaction results in better performance than photolysis although all aromatic transformation products were still detected in the solution. As for CIP, the degradation kinetics of the transformation products were slower in this complex matrix due to the presence of other organic compounds. Nevertheless, even if the degradation was incomplete after 8 h of irradiation, the concentration of these molecules decreased thereby showing the non-selectivity of photocatalysis. On the other hand, some transformation products did not seem to be degraded by photolysis showing its selectivity and confirming the efficiency of the photocatalytic process.

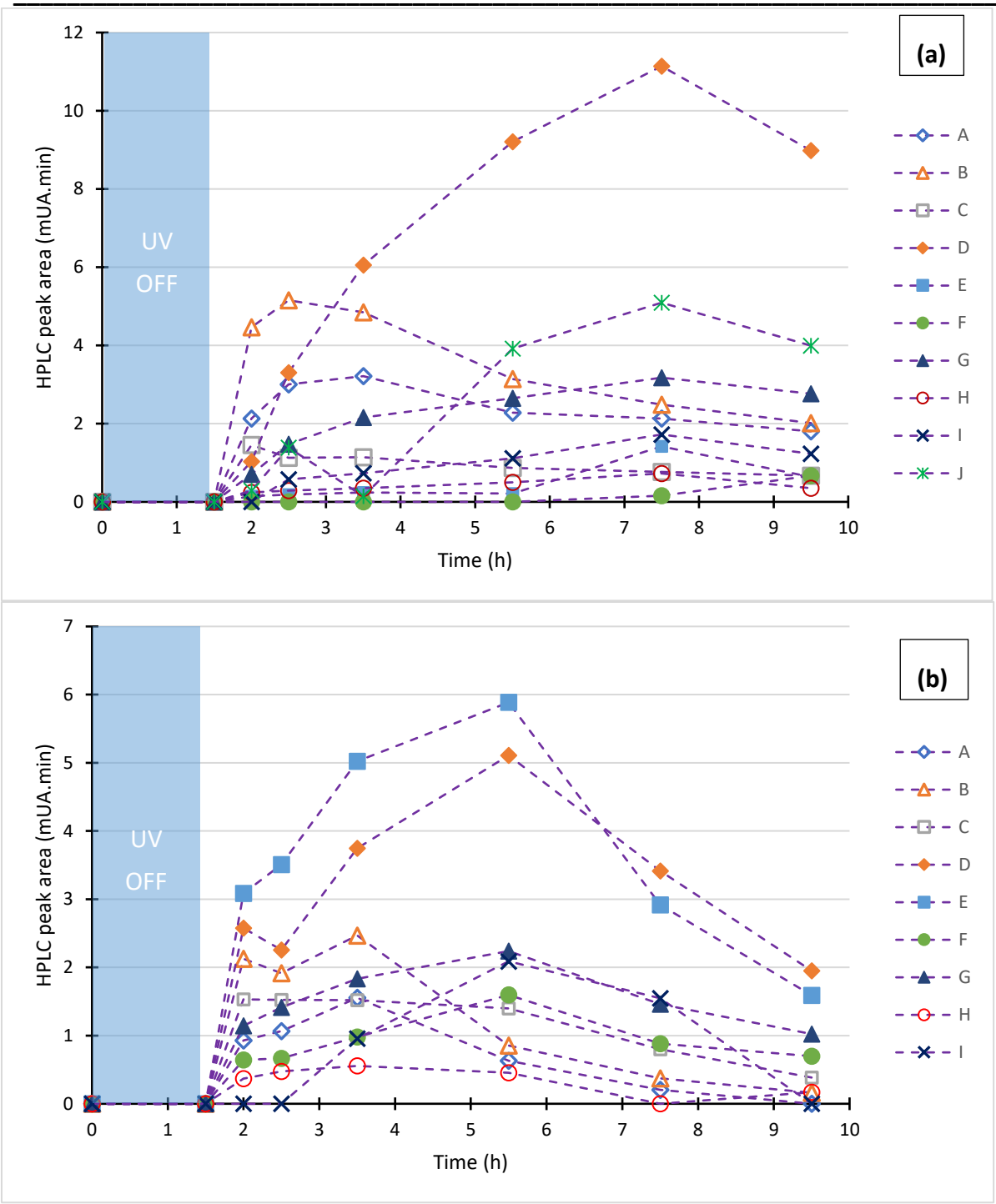
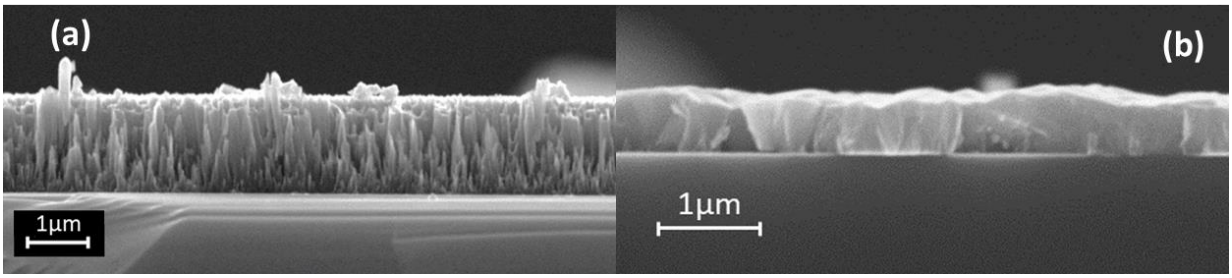



*Figure 30: Evolution of transformation products during (a) photolysis and (b) photocatalysis (coating) experiments with the spiked real effluent*

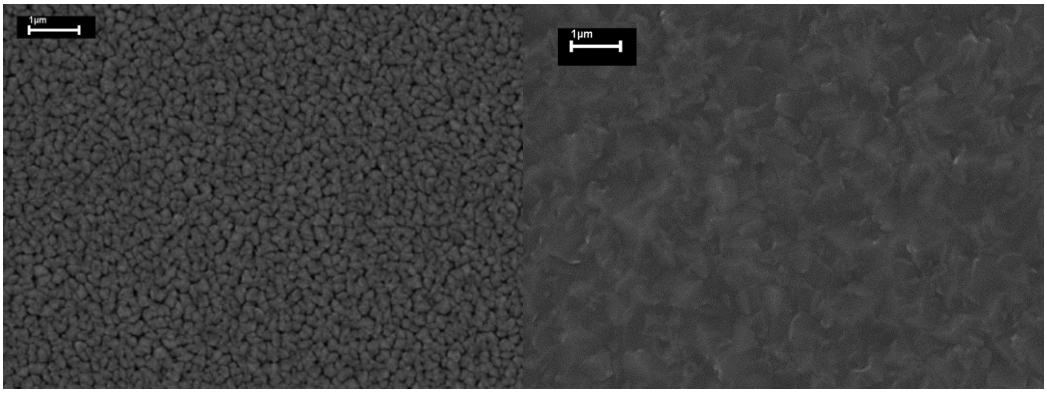
# 5. Additional investigations

## 5.1. Influence of the coating morphology

Two different morphologies of anatase-$TiO_2$ coatings were investigated for further purposes of adsorption and photocatalysis coupling process: columnar (Figure 31a) and compact (Figure 31b) coatings.




*Cross section*




*Top view*

*Figure 31: SEM picture of columnar (a) and compact (b) $TiO_2$ coating*

The columnar coating allows to grow $TiO_2$ columns on the surface of the substrate. The columns are sufficiently spaced to ensure movement of molecules between the columns as shown by the black zones between the columns in the top view on Figure 31a. Compact coating does not offer to the molecules such a high contact surface. In order to evaluate whether this different morphology affects or not the photocatalytic activity, a kinetic monitoring of the degradation of ciprofloxacin was carried out in both cases and Figure 32 shows the different degradation evolutions. No difference on the rate of photocatalytic degradation between the two coatings was observed in these operating conditions. This may be due to the fact that, in these conditions, the photocatalyst is not saturated by ciprofloxacin

in solution whatever the morphology of the coating. Thus, the difference of the contact surface induced by the difference of morphology does not affect significantly the kinetic of degradation. Smaller ratio "photocatalyst surface / CIP amount" should be further investigated.

Anyway, for the next step of this PhD project (*i.e*: adsorption and photocatalysis coupling process), the columnar morphology will be involved as it is likely to favor the contact surface with the CIP to be degraded.

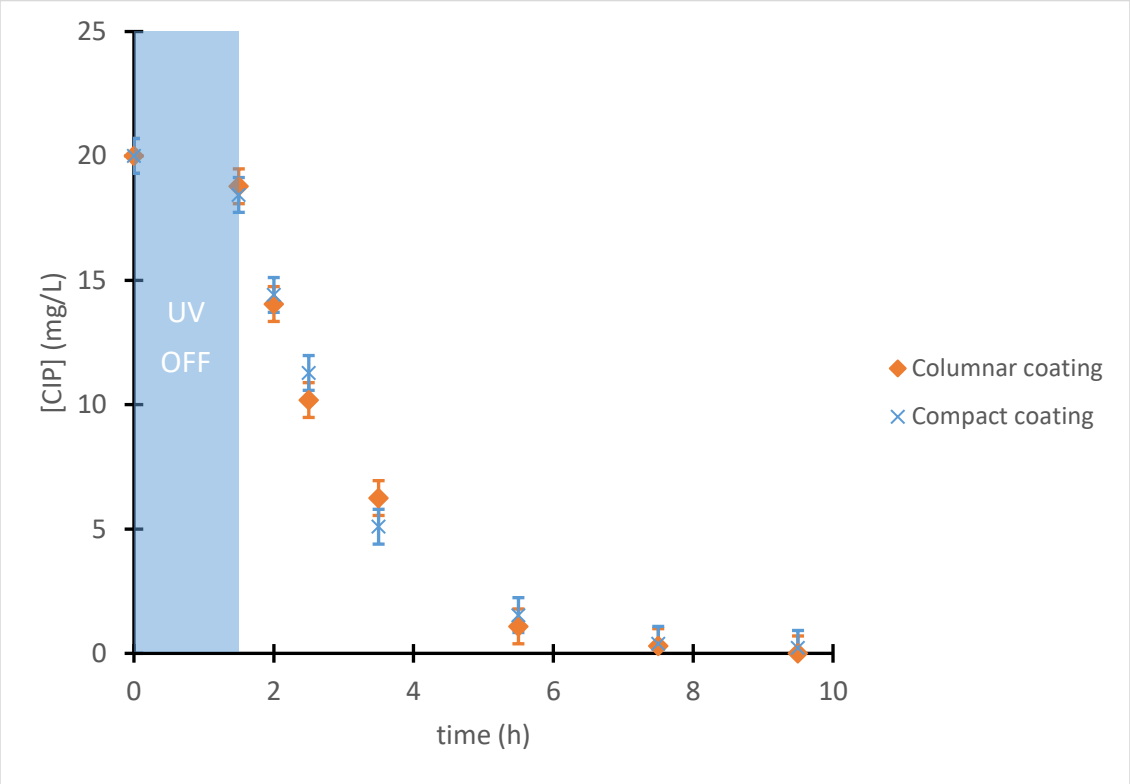



*Figure 32: Comparison of the CIP degradation kinetics for the two different $TiO_2$ coatings ([CIP]° = 20 mg/L; V = 100 mL; I = 10 mW.cm$^{-2}$; $m_{TiO2,coating}$ = 12 mg ; $Q_v$ = 200 mL.min$^{-1}$)*

## 5.2. Influence of the initial concentration of CIP

As the amount of CIP in real water may be lower than 20 mg.L$^{-1}$, the impact of initial CIP concentration was investigated (Figure 33). Three different initial concentrations were chosen: 5, 10 and 20 mg.L$^{-1}$. Figure 33 shows the evolution of CIP concentration for each experiment. Faster kinetics were found for initial concentration of 5 mg.L$^{-1}$. For each experiment, a total CIP degradation was reached: after 5h, 7.5h and 9.5h for initial CIP concentrations of respectively 5, 10 and 20 mg.L$^{-1}$. This result was already found for photocatalytic degradation of phenol and o-chlorophenol in previous study (Mangrulkar, et al., 2012). Moreover, as shown in Figure 33, an amount of CIP, which is not negligible, is

adsorbed by the system itself. By choosing a concentration which is too small, the part of adsorption won't be negligible, the highest concentration of CIP has to be chosen in order to minimize the adsorption step of the system.

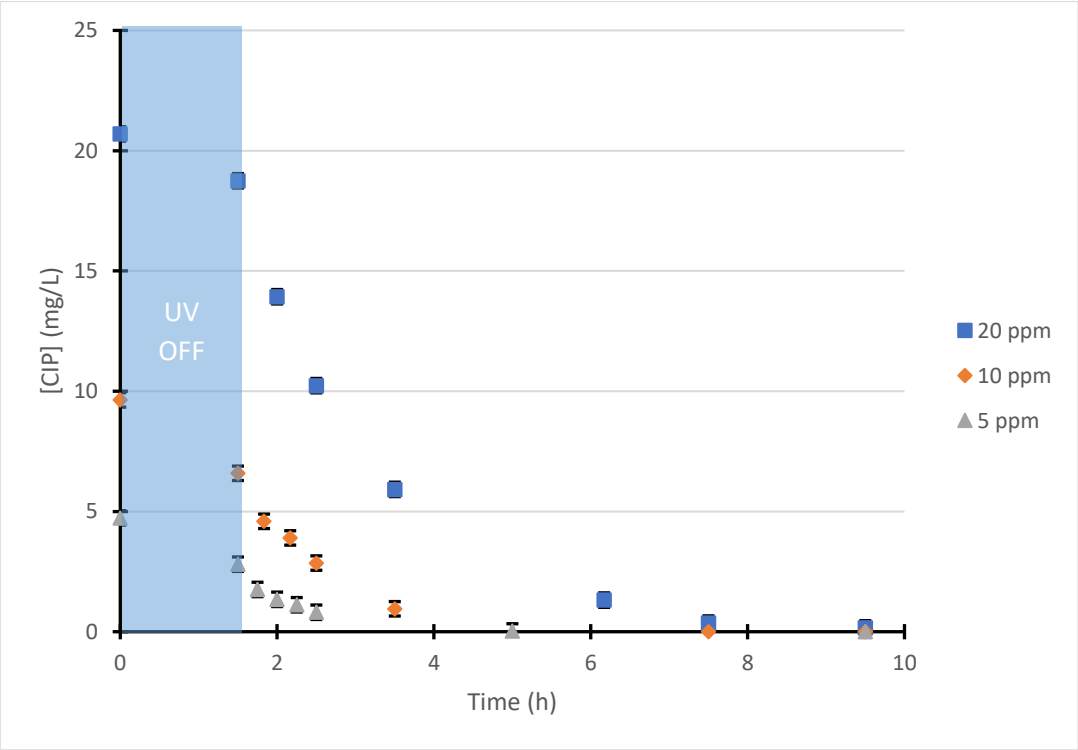



*Figure 33: Impact of initial CIP concentration on photocatalytic degradation (Columnar coating; $m_{TiO2,coating}$ = 12 mg; V = 100 mL; I = 10 mW.cm$^{-2}$; $Q_V$ = 200 mL.min$^{-1}$; T = 25 °C)*

*Table 4: Kinetics modelling of CIP photocatalysis degradation*

| $[CIP]_{ini}$ (mg/L) | 5 | 10 | 20 |
|---|---|---|---|
| $K_{ad}$ (L/mg) | 0,0623 | 0,0146 | 0,0284 |
| $k_r$ (mg/L/min) | 0,387 | 1,021 | 0,343 |
| $k_rK_{ad}$ (min-1) | 0,024 | 0,015 | 0,0097 |
| Ecart | 0,0001 | 0,0163 | 0,0018 |

Modeling with Langmuir-Hinshelwood model from all concentrations data did not allow to represent correctly all the kinetics (results not shown here). If the modelization is carried out for each concentration, a great disparity between the constants obtained can be noticed as shown in table 4. These results show that the model is not suitable. The Langmuir-Hinshelwood model only takes into account the original molecule, but a lot of transformation

products appear and react in turn. Therefore, this model seems to be too simplistic because it does not take into account the reactions involved with these products.

### 5.3. Successive uses of the photocatalyst

The use of $TiO_2$ coating being part of sustainable processes, the use of the same coating several times on a row was studied. Figure 34 shows the reuse of the same glass with a columnar coating on its surface. This glass was used three times on a row with the same initial CIP concentration (around 20 mg/L): same degradation performances were obtained. This may be due to the fact that $TiO_2$ surface area was not totally used during one run. Thus, even after several reuses of the same coating, exactly same performances were found. Moreover, at the end of a complete kinetics reaction, none or few molecules may still remain attached to the surface of the coating. This could involve a sufficient number of adsorption sites for the next runs of photocatalytic degradations. Moreover, with the second and third use of the coating, the adsorption part of the systems is smaller than with the first run. Indeed with the first run, it is possible that the system is saturated by CIP molecule then only a few amount of CIP can be adsorbed for the following runs.

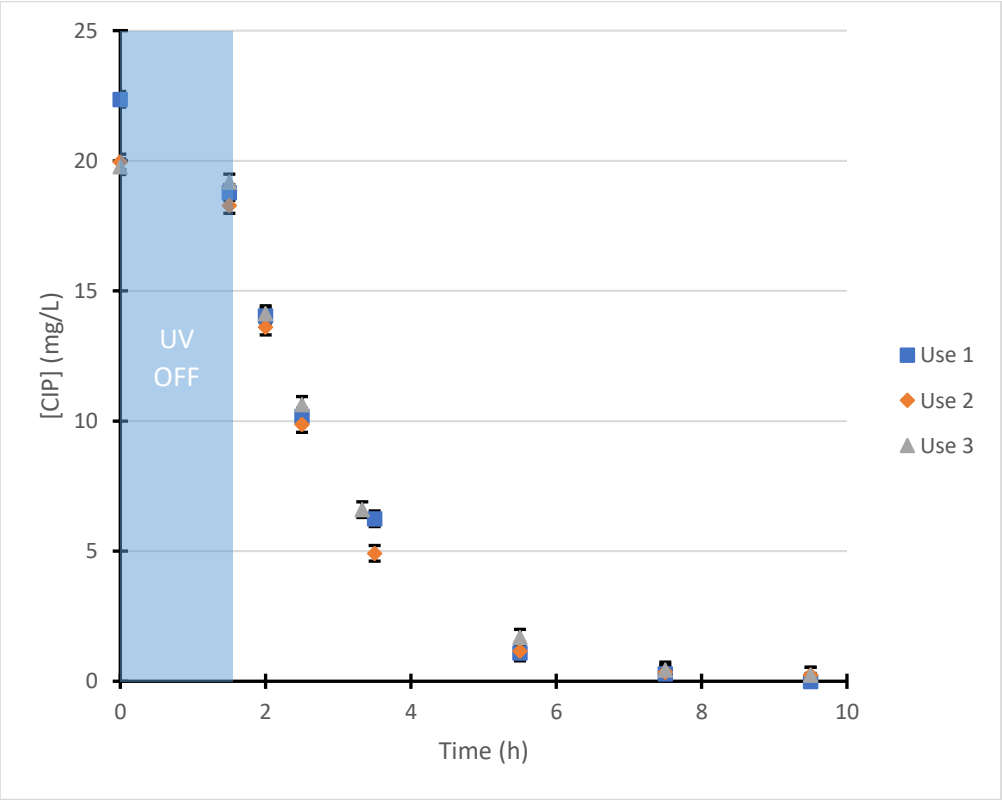



*Figure 34: Three cycles of photocatalytic CIP degradations with the same $TiO_2$ columnar coating ($V$ = 100 mL ; $C_0$ = 20 mg.L$^{-1}$ ; $I$ = 10 mW.cm$^{-2}$ ; $m_{TiO2,coating}$ = 12 mg ; $Q_V$ = 200 mL.min$^{-1}$ ; $T$ = 25°C)*

## 6. Conclusion

The $TiO_2$ coating presented interesting photocatalytic properties even with smaller amount of $TiO_2$ deposited compared to most studies. This study shows that antibiotics such as CIP can be degraded by a photocatalysis reaction using a wavelength present in solar radiation (365 nm) without doping the catalyst. Photocatalysis is confirmed as a non-selective process whereas photolysis is confirmed as a selective one. As expected, CIP can be degraded by photolysis, however most of the transformation products remain stable. The $TiO_2$ coating showed a slower degradation with CIP than with P25 but less transformation products were formed. The degradation by photocatalysis with both P25 and $TiO_2$ coating showed that most of the transformation products were degraded with 61 % and 68 % of TOC degradation respectively. The final transformation products were essentially aromatics molecules and small aliphatic acids (oxalic, formic, propionic and acetic acids). Concerning the chemical mechanisms, three different pathways, were identified – namely oxidation, alkylation and defluorination – by the presence of transformation products detected. Concerning the representation of kinetics degradation of CIP, the pseudo-first order model cannot be used even if the concentration of CIP is small ($K_{ad}C$ values close to 1), however excellent representation by the Langmuir-Hinshelwood has been noticed with a value of 0.0284 $L.mg^{-1}$ for $K_{ad}$ and 0.343 $mg.L^{-1}.min^{-1}$ for k (for coating experiment). Moreover, the set-up used for photocatalysis experiments with $TiO_2$ coating proved its suitability: a same $TiO_2$/glass window can be used several times without being saturated. Experiments with a real effluent show satisfactory efficiency for the photocatalytic degradation of antibiotics using MOCVD coating, despite a high TOC value and the presence of scavengers such as inorganic ions. The influence of the morphology of $TiO_2$ coatings was investigated. Columnar and compact coating showed same efficiency and kinetics. However columnar coating was selected for the rest of this study in order to have higher specific area and higher contact surface between $TiO_2$ and adsorbate. The impact of the initial concentration of CIP showed faster kinetics with slower initial concentration. Thus, high concentration of CIP should be used in order to detect transformation products and to have a better comprehension of photocatalytic mechanism. This study demonstrated the efficiency of a single glass. Thus, even after several reuses of the same coating, exactly same performances were found.

## References

Al-Maadheed, S., Goktepe, I., Latiff, A. B. A. & Shomar, B., 2019. Antibiotics in hospital effluent and domestic wastewater treatment plants in Doha, Qatar. *Journal of Water Process Engineering,* Volume 28, pp. 60-68.

Al-Mamun, M., Kader, S., Islam, M. & Khan, M., 2019. Photocatalytic activity improvement and application of UV-$TiO_2$ photocatalysis in textile wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 7(103248).

Arlos, M. J. et al., 2017. Influence of methanol when used as a water-miscible carrier of pharmaceuticals in $TiO_2$ photocatalytic degradation experiments. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* Volume 5, pp. 4497-4505.

Asenjo, N. G. et al., 2013. Correct use of the Langmuir-Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Carbon,* Volume 55, pp. 62-69.

Ateia, M. et al., 2020. Modeling the degradation and disinfection of water pollutants by photocatalysts and composites: A critical review. *Science of The Total Environment,* Volume 698, p. 134197.

Cox, L., Hermosin, M., Cornejo, J. & Mansour, M., 1996. Photolysis of metamitron in water in the presence of soils and soil components. *Chemosphere,* 33(10), pp. 2057-2064.

Dulian, P. et al., 2019. Photocatalytic methylene blue degradation on multilayer transparent $TiO_2$ coatings. *Optical Materials,* Volume 90, pp. 264-272.

Gao, X. et al., 2019. Effects of inorganic ions on the photocatalytic degradation of carbamazepine. *Journal of Water Reuse and Desalination,* Volume 09.3, pp. 301-309.

Kirkpatrick, S., Gelatt, C. D. & Vecchi, M. P., 1983. Optimization by Simulated Annealing. *Science,* Volume 220, pp. 671-680.

Li, S. & Hu, J., 2018. Transformation products formation of ciprofloxacin in UVA/LED and UVA/LED/$TiO_2$ systems: Impact of natural organic matter characteristics. *Water Research,* Volume 132, pp. 320-330.

Mangrulkar, P. A. et al., 2012. Photocatalytic Degradation of Phenolics by N-Doped Mesoporous Titania under Solar Radiation. *International Journal of Photoenergy,* p. 10 ages.

Margot, J. et al., 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon?. *Science of The Total Environment,* Volume 461, pp. 480-498.

Miquelot, A. et al., 2019. $TiO_2$ nanotree films for the production of green $H_2$ by solar water splitting: From microstructural and optical characteristics to the photocatalytic properties. *Applied Surface Science,* Volume 494, pp. 1127-1137.

Murgolo, S. et al., 2019. Degradation of emerging organic pollutants in wastewater effluents by electrochemical photocatalysis on nanostructured $TiO_2$ meshes. *Water Research,* Volume 164.

Rizzo, L. et al., 2009. *Water Research,* Volume 43, pp. 979-988.

Salma, A., Thoröe-Boveleth, S., Schmidt, T. C. & Tuerk, J., 2016. Dependence of transformation product formation on pH duringphotolytic and photocatalytic degradation of ciprofloxacin. *Journal of Hazardous Materials,* Volume 313, pp. 49-59.

Schälte, Y., Stapor, P. & Hasenauera, J., 2018. Evaluation of Derivative-Free Optimizers for Parameter Estimation in Systems Biology. *IFAC PapersOnLine,* 51(19), pp. 98-101.

Speight, J. G., 2018. Redox Transformations. In: *Reaction Mechanisms in Environmental Engineering.* s.l.:s.n.

Van Doorslaer, X. et al., 2011. UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueousciprofloxacin and moxifloxacin: Reaction kinetics and role of adsorption. *Applied Catalysis B: Environmental,* Volume 101, pp. 540-547.

Viezbicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E. & Birnie, D. P., 2015. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination ZnO thin films as a model system. *Phys. Status Solidi,* B 252(8), pp. 1700-1710.

Zhang, G. et al., 2015. The effect of basic pH and carbonate ion on the mechanism of photocatalytic destruction of cylindrospermopsin. *Water Research,* Volume 73, pp. 353-361.

Zhang, Z., Xie, X., Yu, Z. & Cheng, H., 2019. Influence of chemical speciation on photochemical transformation of three fluoroquinolones (FQs) in water: Kinetics, mechanism, and toxicity of photolysis products. *Water Research,* Volume 148, pp. 19-29.

# Chapitre 4 : Sélection des fibres de charbon actif et détermination des conditions opératoires et d'analyses

# Chapitre 4 : Sélection des fibres de charbon actif et détermination des conditions opératoires et d'analyses

Introduction ..... 139

1. Caractérisation du support en charbon actif ..... 139

1.1. Description morphologique et structurale des tissus de charbon actifs ..... 140

1.1.1. Organisation à l'échelle micrométrique ..... 140

1.1.2. Organisation à l'échelle submicrométrique / nanométrique ..... 142

1.2. Propriétés mécaniques sous une sollicitation en traction ..... 146

1.3. Sélection des tissus ..... 148

2. Choix des conditions opératoires ..... 148

2.1. Criblage du ratio masse de tissu/concentration ..... 148

2.2. Modélisation – Choix du modèle ..... 151

2.3. Influence de la concentration ..... 154

2.4. Bilan : choix final des ACF retenus ..... 157

3. Etude cinétique des fibres sélectionnées dans le photo-réacteur ..... 157

4. Caractérisation des fibres après adsorption ..... 159

4.1. Méthodes classiques de caractérisation (distribution en taille de pores et surface BET) 159

4.2. Analyse par le SAXS ..... 160

4.2.1. KIP1200 ..... 160

4.2.2. ACF10 ..... 162

Conclusion ..... 163

Références ..... 165

## Introduction

Le chapitre précèdent a permis de montrer que le dépôt de $TiO_2$ synthétisé par MOCVD permet de dégrader la CIP ainsi que ses produits de transformations. L'étude a montré que cette technique de dépôt permet de très bien fixer le $TiO_2$ (pas de relargage) et permet une bonne efficacité en terme de minéralisation de l'eau.

Avant de réaliser l'étude du couplage, il s'agit d'abord de choisir le support adsorbant à revêtir de $TiO_2$. Le chapitre 4 est donc consacré à la sélection de cet adsorbant et à l'étude des phénomènes d'adsorption avant la réalisation du couplage.

Ce chapitre a pour objectif de choisir les matériaux adsorbants qui seront utilisés en tant que support de $TiO_2$ pour le couplage adsorption/photocatalyse. Pour cette étude, quatre ACF commerciales ont été comparées selon leur morphologie (tissages des fibres, dimension…), leurs propriétés structurales (surface BET, distribution de taille de pores, volume poreux) et leurs propriétés physiques (test mécanique, résistance à la température…). A l'issue de cette première étude, deux ACF ont été sélectionnées. Des études cinétiques en flacons ont alors été conduites pour déterminer les conditions opératoires du procédé séquentiel : quantité de tissu et concentration en CIP. Ces ACF ont ensuite été testées dans le réacteur puis les matériaux ont été analysés après adsorption : analyse BET, distribution en taille de pores, volumes poreux et analyse SAXS.

## 1. Caractérisation du support en charbon actif

Les données fournisseur des quatre tissus commerciaux (gamme ACF et KIP1200) sont rappelées dans le Tableau 28. Etant donné que dans le cadre de ce projet de thèse il n'est pas possible de mener une étude complète couplant adsorption et photocatalyse sur chacun des tissus, cette partie vise à sélectionner les tissus les plus discriminants pour aider à la compréhension du procédé couplé.

Si l'idée directrice pour la sélection des fibres est de pouvoir comprendre le phénomène d'adsorption couplé à la photocatalyse, il faut choisir des matériaux susceptibles de présenter des cinétiques d'adsorption radicalement différentes afin de pouvoir décorréler plus aisément la contribution de chacun des phénomènes : de ce fait, les tissus présentant des surfaces

spécifiques et des volumes de pores différents pourraient s'avérer particulièrement intéressants.

Il s'agit donc ici de décrire un peu plus en détails ces différents matériaux tant d'un point de vue morphologique et structural qu'en termes de propriétés physiques et mécaniques afin de pouvoir identifier les tissus les plus pertinents.

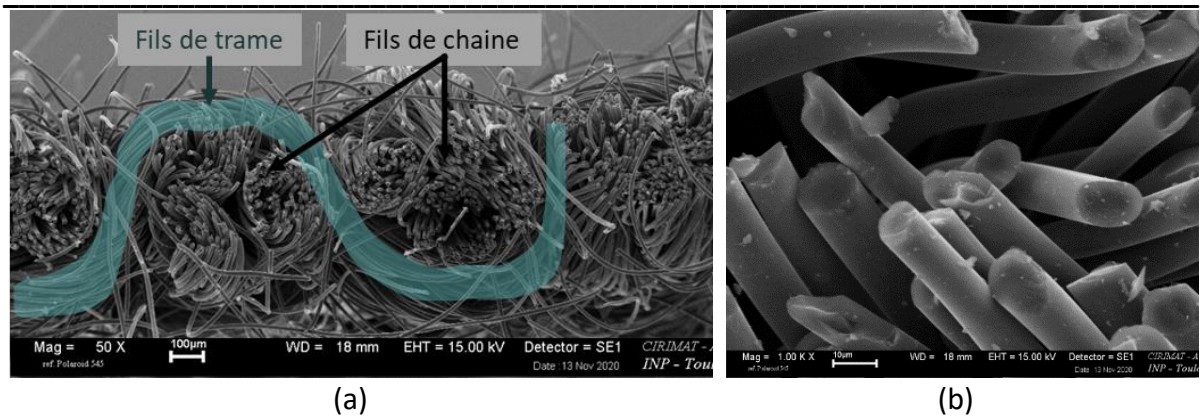
*Tableau 28 : Caractéristiques fournisseur des tissus de charbon actifs*

| Fournisseur | DACARB (France) | KYNOL (Japon) | | |
|---|---|---|---|---|
| Tissus | KIP1200 | ACF 10 | ACF 15 | ACF 20 |
| Référence fournisseur | TIS-KIP-1200 | ACC-5092-10 | ACC-5092-15 | ACC-5092-20 |
| Précurseur | Résine de phénol | | Fibre novoïd | |
| Diamètre de fibre (µm) | 5 | 10 | 10 | 10 |
| Epaisseur du tissu (mm) | 0,5 – 0,6 | 0,66 | 0,6 | 0,55 |
| Surface spécifique BET ($m^2/g$) | > 1200 | 1200 | 1500 | 1750 |
| Adsorption $I_2$ (mg/g) | - | 1300 | 1500 | 1700 |
| Résistance élastique (MPa) | - | - | 400 | 350 |
| Elongation (%) | - | - | 2,8 | 2,7 |
| Volume poreux ($cm^3/g$) | 0,8 | 0,35 | 0,5 | 0,65 |
| Volume mésoporeux (%) | 30% du volume total | - | - | - |
| Taille de pore moyen (nm) | - | 0,8 | 0,95 | 1,1 |
| Grammage ($g/m^2$) | 90 | 205 | 165 | 150 |

## 1.1. Description morphologique et structurale des tissus de charbon actif

### 1.1.1. Organisation à l'échelle micrométrique

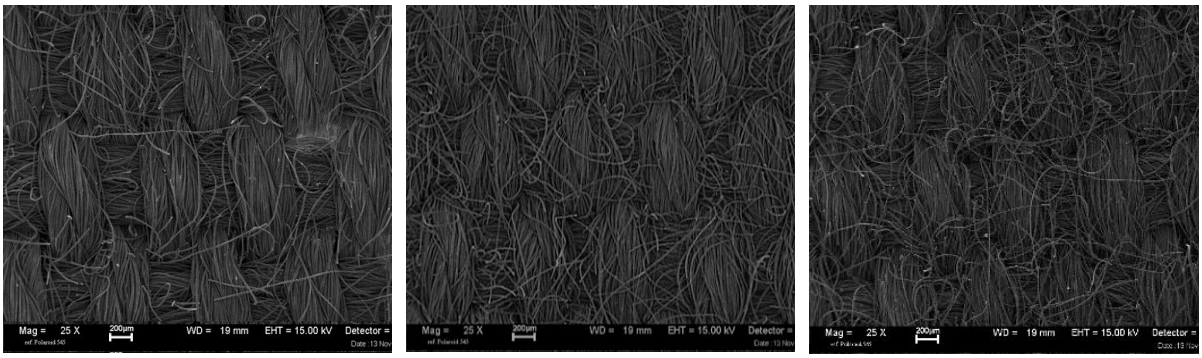
D'un point de vue général, les quatre tissus de charbon actif sont constitués de fils qui s'entrecroisent : les fils de chaine et fils de trame comme l'illustre la Figure 35a. Les fils de chaine, généralement les plus tendus, sont dans la direction de la longueur du rouleau de tissu et donc parallèles à la lisière de ce tissu. Les fils de trames quant à eux passent alternativement dessus / dessous les fils de chaine et sont donc moins tendus. Chacun de ces fils se compose de faisceaux de fibres de diamètre avoisinant 10 µm (Figure 35b).




(a) (b)

*Figure 35: Image en section transverse par microscopie électronique à balayage d'un tissu de charbon actif en section transverse pour illustrer les fils de trame et de chaine (a) et zoom sur un faisceau de fibres (b)*

A l'échelle macroscopique les tissus de la gamme KYNOL ne présentent pas de différence drastique en termes de tissage comme l'illustre la Figure 36 : chacune des photos présente le même nombre de motifs avec les fils de chaine bien tendus en direction horizontale. Il semble néanmoins y avoir davantage de fibres libres dans l'ACF20 puis 15 puis 10, ce qui laisse supposer un tissage plus serré dans le cas de l'ACF10. Il faudra corréler ces observations avec le comportement en traction de ces trois tissus.




**ACF10** **ACF15** **ACF20**

*Figure 36: Comparaison des trois tissus de la gamme KYNOL en vue de dessus par microscopie électronique à balayage*

Les illustrations de la Figure 37 mettent en évidence une différence de tissage entre la gamme KYNOL et KIP, visible même à l'œil nu (a et b). L'ACF 10 présente des raies longitudinales particulièrement marquées (probablement la direction chaine) alors que pour le KIP1200 aucune direction privilégiée n'apparait clairement. La microscopie électronique à balayage (MEB) confirme cela : le même motif de tissage se répète en directions transverse et longitudinale pour le KIP1200 (cf vue de dessus (d)) si bien qu'il est impossible de différencier

les directions trame et chaine. Enfin, les faisceaux de fibres semblent plus lâches dans le KIP 1200 que dans l'ACF10 comme l'illustre la section transverse (e et f), ce qui laisse présager d'une différence en termes de propriétés élastiques.

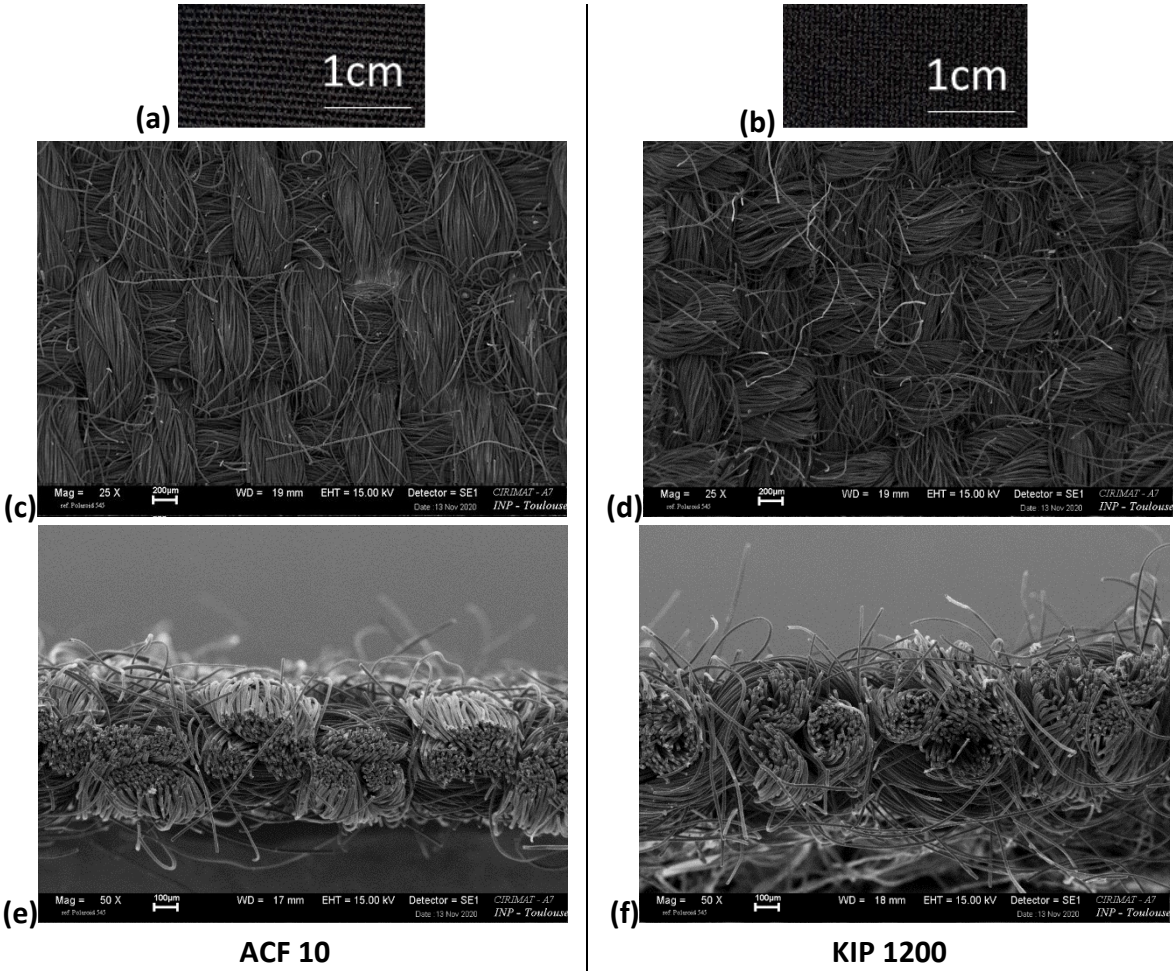



*Figure 37: Illustrations à différentes échelles en optique et microscopie électronique à balayage des tissus ACF10 et KIP1200.(c) et (d) : vue de dessus, (e) et (f) : section transverse.*

### 1.1.2. Organisation à l'échelle submicrométrique / nanométrique

L'analyse SAXS permet d'accéder à une description plus fine de la morphologie des fibres de charbon actif dans la mesure où elle permet d'évaluer la fraction volumique des pores, leur forme, leur taille ainsi que la distance qui les sépare. Elle se base sur le contraste de densité électronique entre le carbone et le vide (ou l'air) contenu dans les pores qui induit un contraste de diffusion des rayonnements X aux petits angles.

La Figure 38 présente les courbes SAXS obtenues pour les deux tissus de référence : le KIP1200 et l'ACF10. Pour interpréter chacune des deux courbes SAXS, le modèle de Teubner-Stray

(courbe rouge) ainsi que le modèle à deux composantes (courbe jaune) ont été testés (Figure 38.B et C). Les paramètres d'ajustement sont résumés dans le Tableau 29.

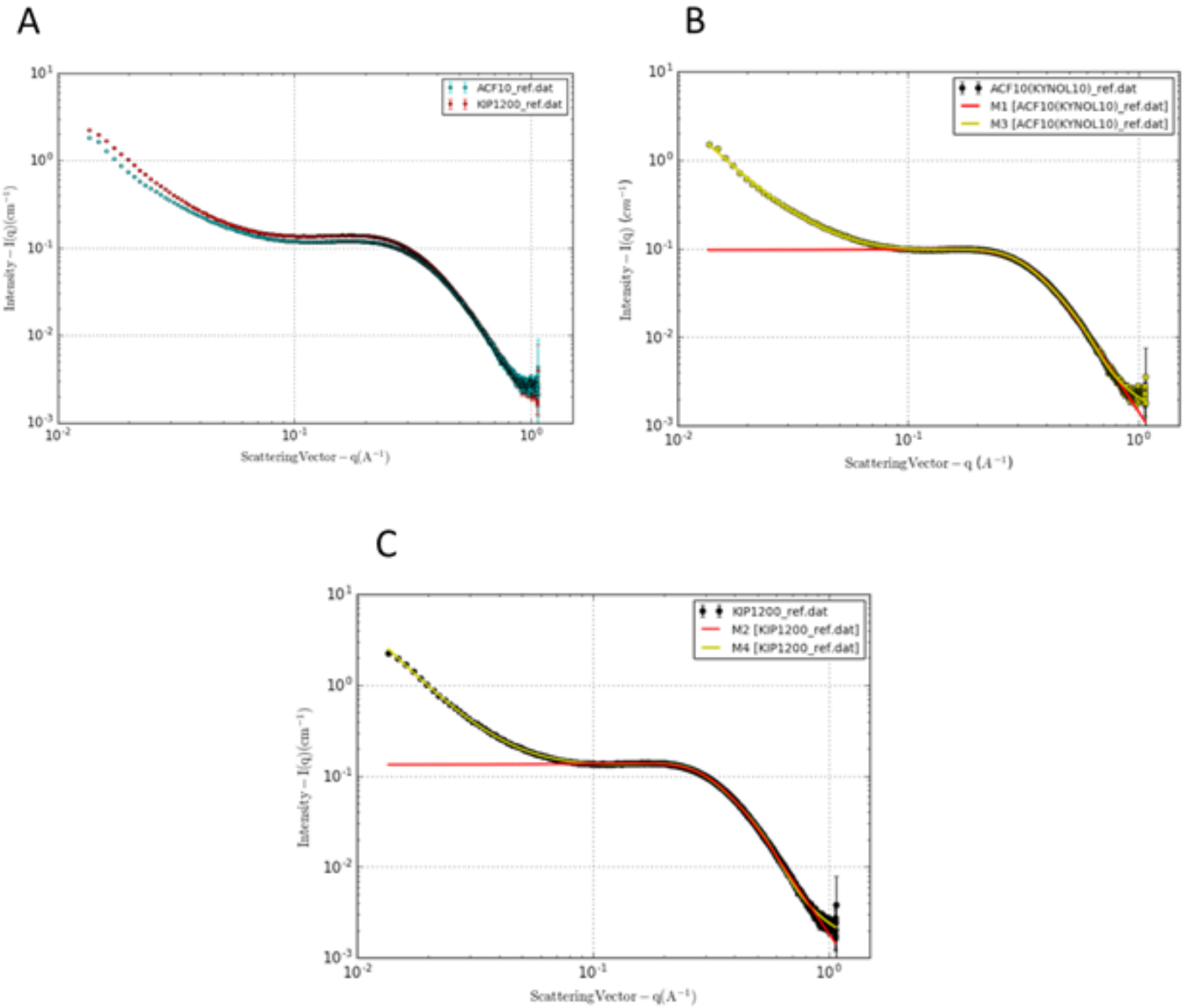



*Figure 38: Courbes SAXS des tissus de référence ACF10 et KYP1200*

La superposition des deux courbes ne révèle pas de différences majeures entre les deux types de fibres avec des valeurs de paramètres comparables, quel que soit le modèle choisi. Les micropores ont un diamètre compris entre 0,7 nm et 0,9 nm et sont séparées par une distance moyenne centre à centre comprise entre 2 nm et 2,4 nm. Le carbone microporeux est une structure peu dense avec une fraction volumique de micropores supérieure à 90%. La valeur

de la pente aux petits angles est de 2,5 ce qui signifie qu'il y a des fluctuations de densité électronique aux interfaces dues à cette structure très poreuse de la fibre.

*Tableau 29: Paramètres des modèles utilisés pour l'interprétation des courbes SAXS*

| Modèle Teubner Stray | | | Modèle Power law – interacting spheres | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Paramètres | ACF10 | KIP1200 | Paramètres | ACF10 | KIP1200 |
| Echelle globale | 0,079 | 0,116 | Echelle globale | 1 | 1 |
| % fraction volumique φ | 0,84 | 0,86 | Echelle PwLw (A) | $3,75.10^{-5}$ | $3,52.10^{-5}$ |
| Densité solvant $\rho_0$ ($10^{-6}$ Å$^{-2}$) | 0 | 0 | Puissance (P) | 2,5 | 2,6 |
| Densité échantillon $\rho_S$ ($10^{-6}$ Å$^{-2}$) | 15,3 | | Echelle de sphere (B) | 0,01 | 0,013 |
| Distance entre pore d (nm) | 2,38 | 2,43 | Densité solvant $\rho_0$ ($10^{-6}$ Å$^{-2}$) | 0 | 0 |
| Rayon de pore r (nm) | 0,45 | 0,47 | Densité échantillon $\rho_S$ ($10^{-6}$ Å$^{-2}$) | 15,3 | 15,3 |
| | | | Distance entre pore d (nm) | 2,02 | 2,10 |
| | | | Rayon de pore r (nm) | 0,34 | 0,35 |
| | | | % fraction volumique φ | 94 | 93 |

L'analyse de la surface BET et de la distribution de taille de pore vient compléter cette caractérisation structurale. Les résultats sont référencés dans le Tableau 30 et dans la Figure 39. Les valeurs de surface BET sont cohérentes avec les données fournisseur : même si pour la gamme KYNOL, elles sont systématiquement plus faibles, la hiérarchisation des tissus reste la même. L'ACF20 présente la surface BET la plus grande, l'ACF10 la plus faible, tandis que le KYP1200 se situe entre les deux.

En ce qui concerne la porosité, les fibres sont microporeuses et ce quel que soit le tissu, puisque plus de 90% du volume de pore est constitué de micropores. De plus la distribution en taille des pores est très resserrée, ce qui est en accord avec la littérature (Pandolfo & Hollenkamp, 2006; Hassani & Khataee, 2017). Enfin le diamètre de ces micropores est cohérent avec les valeurs modélisées par SAXS (0,7 nm) et confirme la pertinence du modèle utilisé pour exploiter les courbes de diffusion.

Enfin, pour diminuer encore l'échelle de description, la diffraction des rayons X permet de s'intéresser à l'organisation périodique à la longue distance des atomes de carbone qui composent les fibres. Dans le cas du charbon actif, la signature, quelle que soit la variété de tissu, est illustrée par la Figure 40 et est en accord avec les données de la littérature (Yoshikawa, et al., 2020; Zhang, et al., 2018). Le diffractogramme présente deux larges pics (avec $\omega_{1/2} \approx 10$ et 6°) aux alentours de 23 et 44° qui sont cohérents avec les plans (002) et

(100) / (001) de la structure du carbone graphitique comme décrit dans la fiche JCPDS #75-1621. Néanmoins, la largeur élevée des pics indique que le tissu de charbon actif ne présente pas d'ordre à grande distance et traduit une dispersion significative des distances interréticulaires des familles de plan graphitique : en ce sens il peut être qualifié d'amorphe (Descamps, 2017).

*Tableau 30: Surface BET et distribution de tailles de pores pour les 4 tissus de référence*

| ACF | KIP1200 | ACF10 | ACF15 | ACF20 |
|---|---|---|---|---|
| Fournisseur | DACARB | KYNOL | | |
| Précurseur | Résine de phénol | Fibre novoïd | | |
| $S_{BET}$ ($m^2/g$) | 1413,8 | 926,12 | 1757,6 | 2007,3 |
| $V_{T,pore}$ ($cm^3/g$) | 0,5916 | 0,3805 | 0,7547 | 0,885 |
| $V_{\mu pore}$ ($cm^3/g$) | 0,5564 | 0,349 | 0,7007 | 0,8236 |
| $V_{mésopore}$ ($cm^3/g$) | 0,0352 | 0,0315 | 0,054 | 0,0614 |

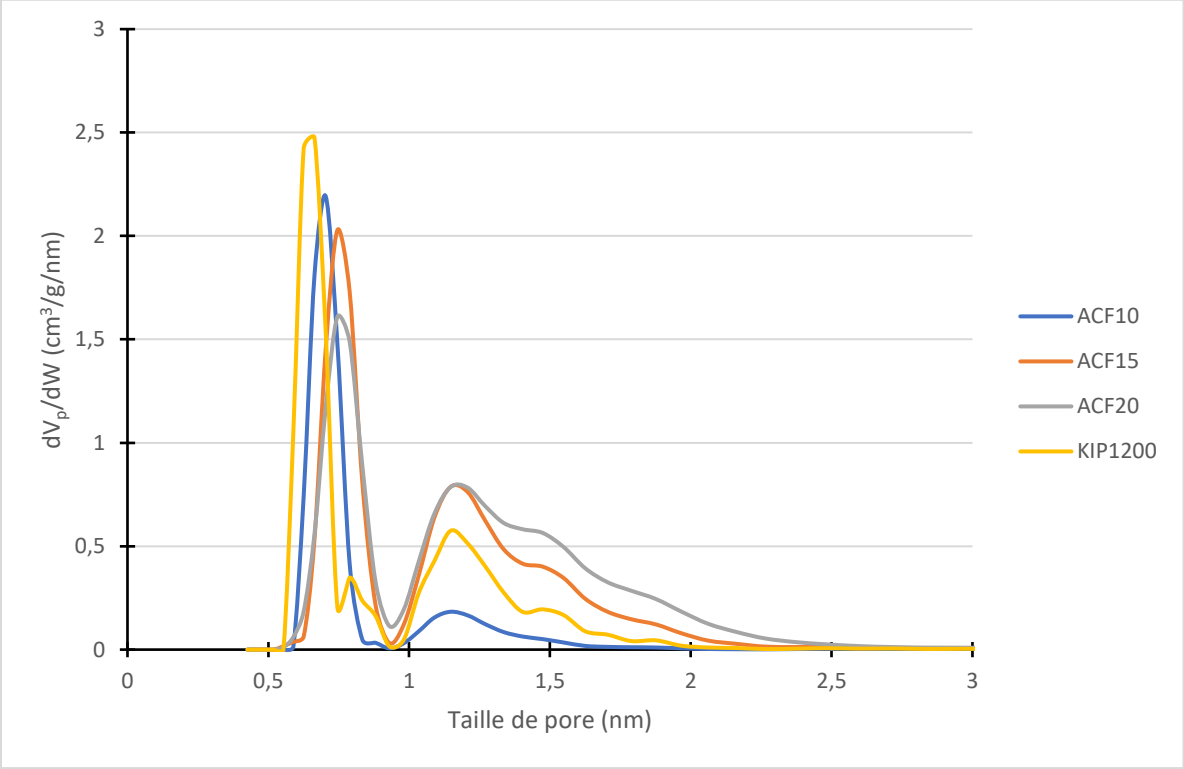



*Figure 39 : Distribution de taille de pores des quatre ACF commerciaux*

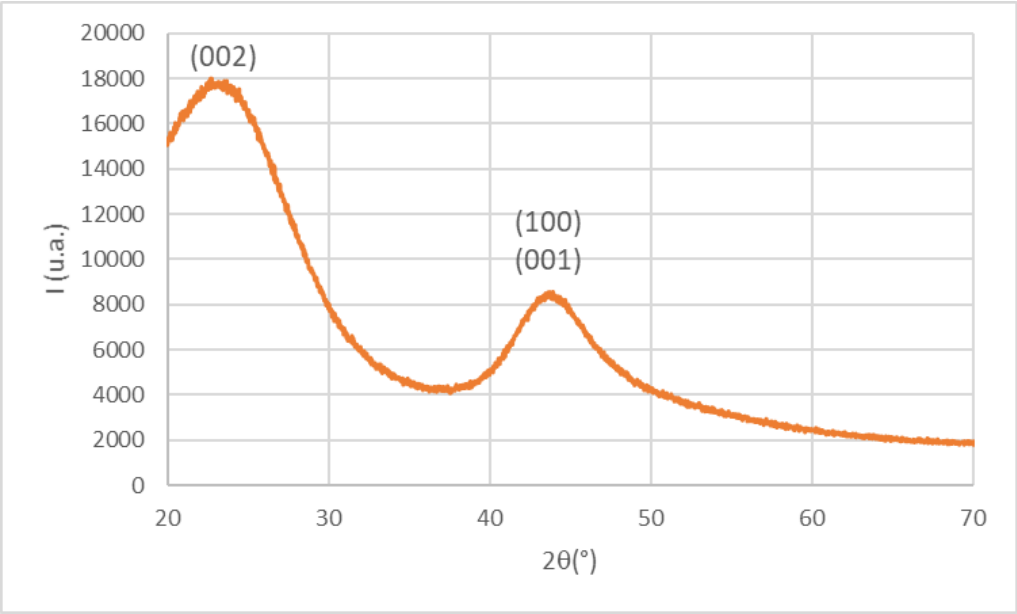



*Figure 40: Diffraction des rayons X du tissu ACF 10*

## 1.2. Propriétés mécaniques sous une sollicitation en traction

Les quatre tissus de référence sont sollicités en traction : les tissus de la gamme KYNOL et le KIP1200 se comportent différemment comme l'illustrent les courbes contrainte-déformation de la Figure 41. Les grandeurs caractéristiques déduites de ces courbes que sont le module d'Young, la contrainte maximale ainsi que la déformation à la rupture sont référencées dans le Tableau 31. Les KYNOL présentent un domaine élastique beaucoup plus restreint que le KIP1200 puisque la déformation au début de la rupture est de 3 à 5% pour les premiers contre 12% pour le second. Ce comportement confirme les conclusions préliminaires issues des observations en microscopie électronique à balayage. De plus, le module d'Young est beaucoup plus élevé pour la gamme KYNOL que pour le KIP1200 : les valeurs sont cohérentes avec les données fournisseur. Enfin, le KYNOL ACF10 est le plus résistant à la traction puisqu'il faut lui appliquer une contrainte de 8 MPa pour observer les premiers signes de rupture.

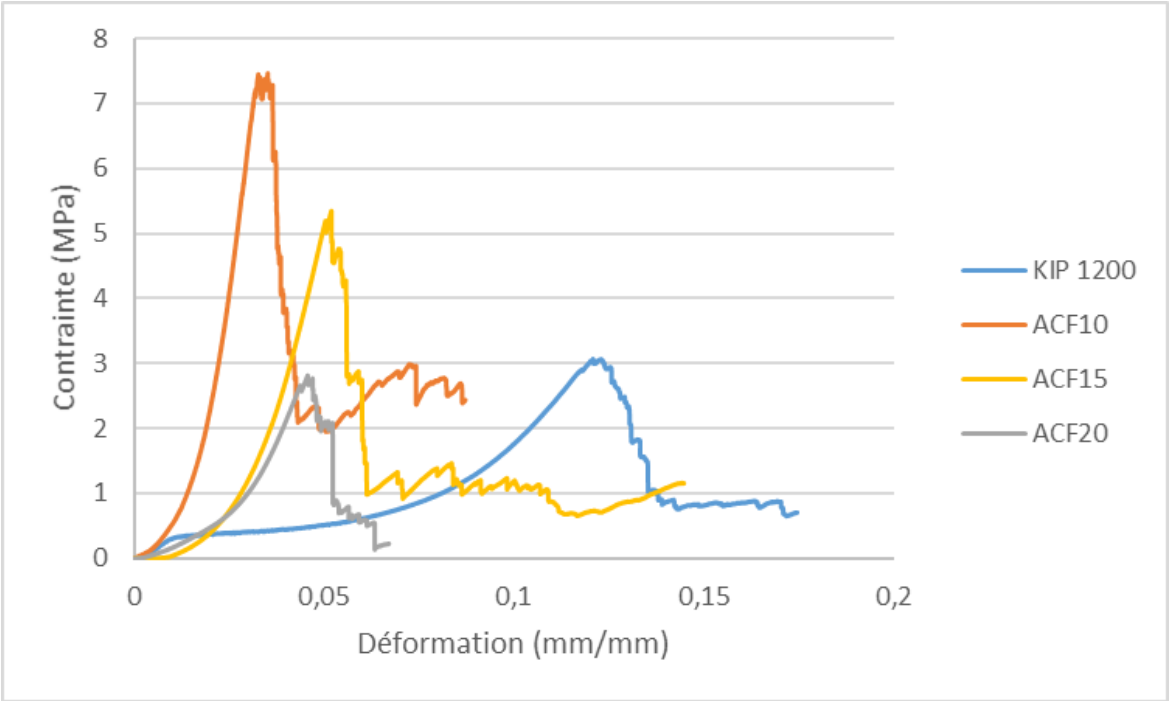



*Figure 41: Courbes contrainte - déformation suites aux essais de traction sur les 4 tissus de référence*

Les deux tissus aux comportements extrêmes (*i.e.* le KIP1200 et l'ACF10) sont ensuite soumis à un traitement thermique comparable à celui qu'ils subiront lors de l'étape de dépôt du catalyseur par MOCVD afin de vérifier la conservation de leur intégrité et d'évaluer l'évolution de leurs propriétés mécaniques. Les données du Tableau 31 mettent en évidence une fragilisation du tissu puisque dans les deux cas, la contrainte maximale à la rupture diminue. Le tissu ACF10 demeure néanmoins plus résistant et rigide que les autres tissus de la gamme KYNOL. Le KIP1200, bien que fragilisé, gagne quant à lui en élasticité puisque son allongement à la rupture atteint les 30%.

*Tableau 31: Module d'Young, résistance maximale de traction et déformation à rupture des différents tissus - Influence du traitement thermique*

| | | **KIP1200** | **ACF10** | **ACF15** | **ACF20** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Référence** | E(MPa) | 75 ± 5 | 640 ± 40 | 310 ± 30 | 175 ± 10 |
| | $\sigma_{max}$ (MPa) | 2,9 ± 0,2 | 8 ± 1 | 5,0 ± 0,5 | 2,9 ± 0,2 |
| | $A_l$ % | 12,2 ± 0,2 | 3,5 ± 0,1 | 5,2 ± 0,1 | 4,7 ± 0,1 |
| **Traitement thermique** | E(MPa) | 25 ± 1 | 480 ± 20 | Non testés | |
| | $\sigma_{max}$ (MPa) | 2,0 ± 0,1 | 7,5 ± 0,7 | | |
| | $A_l$ % | 30 ± 1 | 3,8 ± 0,1 | | |

### 1.3. Sélection des tissus

L'ensemble des analyses menées sur les différents tissus a conduit à la sélection de l'ACF10 et du KIP1200. Leurs caractéristiques en termes de grammage, de surface spécifique, de volume de pores sont suffisamment discriminantes pour laisser présager d'un comportement différent en adsorption, ce qui facilitera la compréhension des phénomènes d'adsorption seuls ou couplés à la photocatalyse.

D'autre part ils présentent une élasticité et une résistance à la traction radicalement différentes, ce qui permettra de cibler un large panel d'applications pour lesquelles les sollicitations tant pour la mise en forme que pour l'opérationnel peuvent varier.

Les autres variétés de tissus ACF ont des caractéristiques complémentaires et permettront ponctuellement de confirmer ou d'infirmer nos hypothèses d'interprétations.

## 2. Choix des conditions opératoires

Dans cette partie, il s'agit de déterminer la masse de tissu de charbon actif et la concentration en CIP de manière à pouvoir observer adsorption et photocatalyse dans des durées raisonnables pour une mise en œuvre en mode séquentiel. Cette étude aurait dû être faite directement avec les matériaux composites mais le peu de tissus disponible nous a imposé de faire ce choix. La sélection des conditions opératoires a donc été faite à partir d'essais avec des tissus sans dépôt. Ce choix avait été validé en amont par des essais montrant que la présence du dépôt n'impactait pas de manière drastique les cinétiques d'adsorption des ACF.

### 2.1. Criblage du ratio masse de tissu/concentration

Une première étude est menée avec le KIP1200, supposé être très adsorbant compte tenu de sa surface spécifique et de son volume de pores. La concentration initiale en CIP a été fixée à 20 $mg.L^{-1}$, cette valeur correspond au maximum qui a pu être atteint compte tenu de sa faible solubilité. Les cinétiques d'adsorption ont été suivies pour différentes valeurs de la masse (donc la dimension) de tissu. Les détails du montage de ce test préliminaire sont décrits dans le chapitre 2 (p. 86). Dans ce qui suit, R désigne le ratio « surface du tissu / surface de la plaque de verre utilisée dans le chapitre 3 ».

Pour cette étude préliminaire, l'objectif est de déterminer la taille du tissu qui permettra d'adsorber la CIP jusqu'à atteindre un état d'équilibre tout en offrant une surface suffisante pour observer une dégradation pendant l'irradiation. Dans cette étude, des valeurs de $R < 0,13$ n'ont donc pas été testées. La Figure 42 montre que pour $R = 1$, l'adsorption est totale en

presque 30 min. De plus, quelle que soit la taille du tissu, une adsorption totale est atteinte, d'autant plus rapidement que R est grand : dans cette gamme de dimension et de concentration, le tissu n'est pas saturé et l'état d'équilibre recherché ne pourra pas être atteint. En augmentant la taille de l'adsorbant, on augmente ainsi sa quantité. De ce fait, il y a plus de surface disponible pour l'adsorption d'adsorbat. Cela vient directement de la surface BET s'exprimant en m² par gramme d'adsorbant.

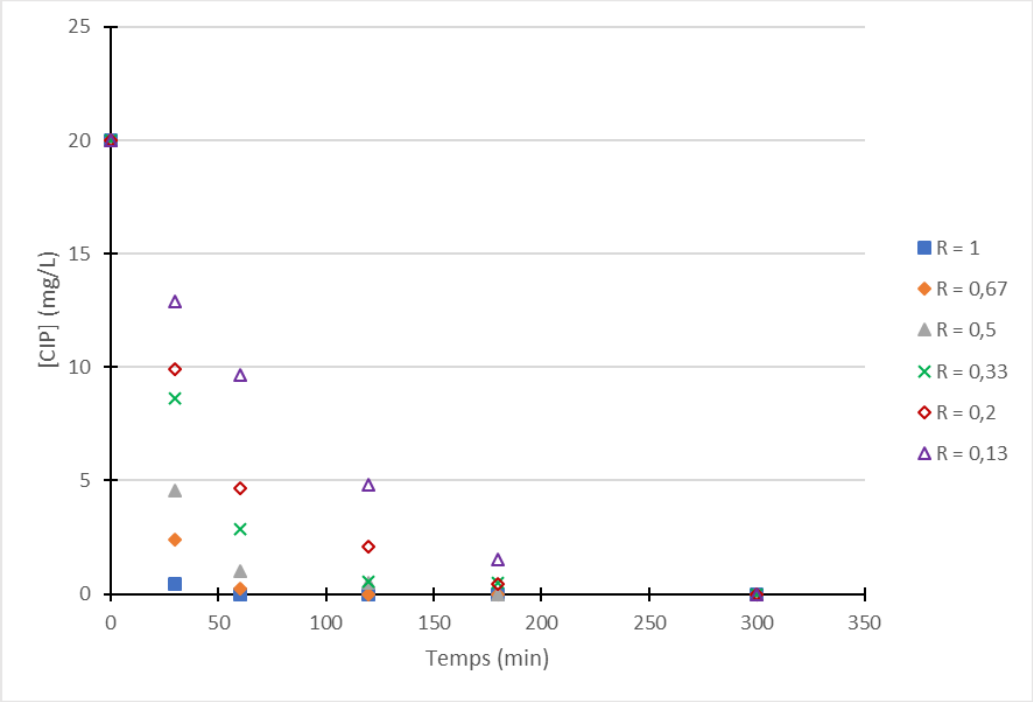



*Figure 42: Influence de la taille du KIP1200 sur la cinétique d'adsorption de la ciprofloxacine (V = 100 mL ; $C_0$ = 20 mg.L$^{-1}$ ; ACF : KIP1200 ; T = 25°C)*

En prenant une dimension trop grande, les cinétiques d'adsorption seront très courtes, laissant peu de chance de discriminer les deux cinétiques (adsorption et photocatalyse) lors du couplage. A l'inverse des dimensions trop petites auront pour conséquences des cinétiques plus lentes mais le peu de surface disponible, et par conséquent de quantité de catalyseur, risquerait de limiter fortement la photocatalyse. Ainsi de manière à viser une cinétique raisonnable d'adsorption et une surface suffisante un ratio de 0,33 a été sélectionné.

Une nouvelle étude, cette fois ci avec l'ensemble des tissus a été effectuée afin de comparer les différentes cinétiques d'adsorption. La Figure 43 montre que dans cette gamme opératoire la cinétique est directement corrélée à la surface spécifique du tissu : 30 min sont nécessaires pour adsorber la totalité de la CIP avec l'ACF20, contre 1 h avec l'ACF15, 2 h avec le KIP1200 et 2 semaines avec l'ACF10. Ces observations sont cohérentes avec les travaux de la littérature

sur l'adsorption de CIP sur des nanotubes de carbone (Li, et al., 2015) ou sur des fibres de charbons actifs (Fallou, et al., 2016; Wang, et al., 2018).

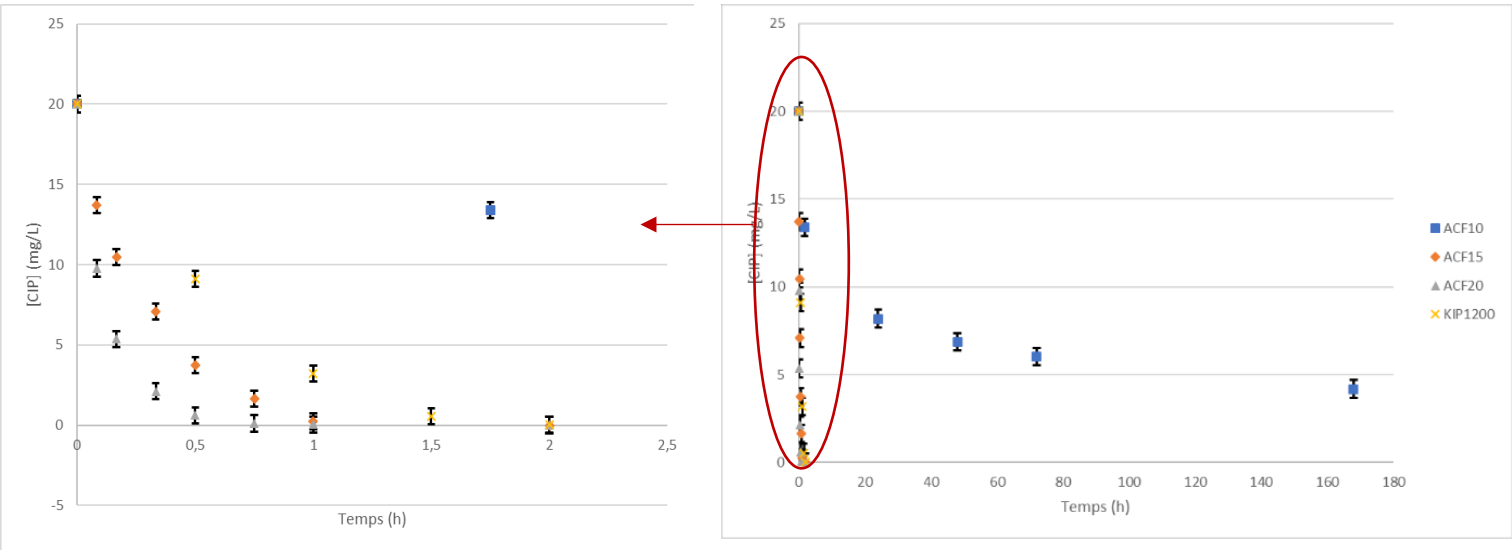



*Figure 43: Cinétiques d'adsorption sur les 4 tissus de référence ($C_0$ = 20 mg.L$^{-1}$ ; V = 100 mL ; R = 0,33 [$m_{KIP1200}$ = 123 mg ; $m_{ACF20}$ = 103 mg ; $m_{ACF15}$ = 128 mg et $m_{ACF10}$ = 193 mg] ; T = 25°C)*

Outre la surface spécifique BET, la plus faible distribution de taille de pores de l'ACF10 peut être à l'origine de la cinétique d'adsorption plus lente. Etant donnée la taille de la CIP (L13,1 Å × W8,2 Å × H2,5 Å (Bizi & El Bachra, 2020), la plupart des pores de l'ACF10 sont trop étroits: le transfert interne pourrait donc être l'étape limitante du procédé d'adsorption. Les autres ACF présentent des pores plus grands en plus grande quantité, l'adsorption de la CIP pourrait être favorisée. Cette tendance a été déjà mise en évidence lors d'une étude sur l'adsorption de phénols substitués sur des fibres de charbon actif (Liu, et al., 2010). De plus, comme montré dans la partie précédente, le tissage des fibres n'est pas identique pour les quatre ACF. Il semblerait que pour l'ACF10 le tissage soit plus serré que pour les autres ACF. Ce tissage plus serré pourrait être à l'origine d'une limitation au transfert supplémentaire (diffusion externe).

Il est important de noter que la nature du précurseur utilisé pour la fabrication des fibres de charbon actifs n'est pas un facteur de comparaison. En effet, en comparant les cinétiques de l'ACF10 et du KIP1200, la nature n'étant pas la même, il pourrait alors être mis en question l'impact du précurseur sur les fonctions de surface et ainsi sur le type d'interactions, comme souligné dans la littérature (Hassan, et al., 2020). Cependant les deux autres KYNOL ont

également le même précurseur que l'ACF10 mais présente des cinétiques beaucoup plus rapides.

Les cinétiques d'adsorption pourraient être dépendantes de l'effet cumulé du tissage, de la surface spécifique et de la distribution de taille de pores. Ces différences de cinétique confortent le choix de l'ACF10 et du KIP1200 comme support pour l'étude du procédé couplé, puisque ces deux adsorbants présentent des cinétiques très différentes. Ainsi lors du couplage, deux cas de figure pourront être étudiés : (i) pour le KIP 1200 la photocatalyse sera effectuée uniquement en phase adsorbée (adsorption totale très rapide), (ii) pour l'ACF10, la durée de l'adsorption sera choisie de manière à avoir de la CIP en phase liquide et en phase adsorbée (adsorption non totale pour une faible durée).

## 2.2. Modélisation – Choix du modèle

De nombreux modèles peuvent être utilisés pour modéliser les cinétiques d'adsorption. L'adéquation d'un modèle permet de donner des informations sur les phénomènes limitants l'adsorption pour l'adsorbant considéré. Il est important de remarquer que ces modèles sont des modèles simplifiés. Ils ne peuvent donc pas représenter parfaitement la complexité de l'adsorption qui enchaine de nombreuses étapes de diffusion. L'interprétation va ainsi donner des tendances. Pour la plupart des modèles, les phénomènes limitants identifiés sont soit les interactions adsorbant/adsorbat soit la diffusion intra-particulaire. La modélisation des phénomènes d'adsorption sur ACF est très complexe car les phénomènes limitants varient en fonction de l'échelle de la fibre. Ainsi la combinaison de divers modèles ayant les interactions adsorbant/adsorbat, la diffusion intra-particulaire et le transfert externe doit être envisagée. Dans cette partie, bien que de nombreux modèles soient disponibles (présentés dans l'état de l'art), le choix s'est porté sur les modèles les plus couramment utilisés :

- Modèle ayant les interactions adsorbat/adsorbant comme phénomène limitant :

Le modèle du premier ordre (Hassan, et al., 2020) :

$$-\frac{dC}{dt} = k_1{}'C \qquad (Eq.4.1)$$

Le modèle du second ordre (Hassan, et al., 2020) :

$$-\frac{dC}{dt} = k_2{}'C^2 \qquad (Eq.4.2)$$

Le modèle du pseudo-second ordre (Ho & McKay, 1999) :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q) \qquad (Eq. 4.3)$$

- Modèle d'adsorption régit par la diffusion intra-particulaire :

Le modèle de diffusion interne (Wu, et al., 2001) :

$$q = k_{id}t^{\frac{1}{2}} + K_{id} \qquad (Eq. 4.4)$$

Les deux premiers modèles sont des modèles simples à utiliser, inspirés des cinétiques de réaction en phase homogène, mais ils ne sont pas toujours adaptés pour l'adsorption car ils prennent uniquement en compte la concentration de l'adsorbat dans le liquide. Les deux autres, par contre, s'intéressent aux phénomènes en surface de l'adsorbant puisqu'ils expriment la quantité adsorbée. L'identification des paramètres se fait par linéarisation des équations. Le Tableau 32 regroupe le récapitulatif de la détermination des paramètres cinétiques des quatre modèles pour les quatre ACF étudiés.

*Tableau 32 : Paramètres cinétiques des différents modèles d'adsorption pour les quatre ACF étudiés*

| Modèles | Premier ordre | | Second ordre | | Pseudo-second-ordre | | | Diffusion intra-particulaire | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ACF | $k_1'$ ($min^{-1}$) | $r^2$ | $k_2'$ ($L.g^{-1}.min^{-1}$) | $r^2$ | $q_{eq}$ (mg/g) | $k_2$ ($g.mg^{-1}.min^{-1}$) | $r^2$ | $k_{id}$ ($mg.g^{-1}.min^{-0,5}$) | $r^2$ |
| ACF10 | 0,0198 | 0,8943 | 0,0013 | 0,9050 | 8,50 | 0,00015 | **0,9990** | 0,0121 | 0,9558 |
| ACF15 | 0,0572 | **0,9890** | 0,0047 | 0,9679 | 17,64 | 0,00388 | **0,9945** | 1,647 | **0,9868** |
| ACF20 | 0,0940 | **0,9931** | 0,0086 | 0,9663 | 20,83 | 0,00786 | **0,9974** | 2,856 | **0,989** |
| KIP1200 | 0,0362 | 0,9814 | 0,0039 | 0,9097 | 22,83 | 0,00116 | **0,9897** | 1,6931 | **0,9947** |

D'après le Tableau 32 on remarque que pour chaque ACF, plusieurs modèles cinétiques peuvent être adéquats, ce qui rend l'interprétation de ce tableau complexe. En effet, en se basant uniquement sur les valeurs des $r^2$, le modèle du pseudo-second-ordre modélise correctement toutes les cinétiques. Le modèle simple du premier ordre donne aussi de bons résultats pour l'ACF15 et l'ACF20. Le modèle de diffusion intra-particulaire permet de modéliser correctement les cinétiques de l'ACF15, l'ACF20 et le KIP1200.

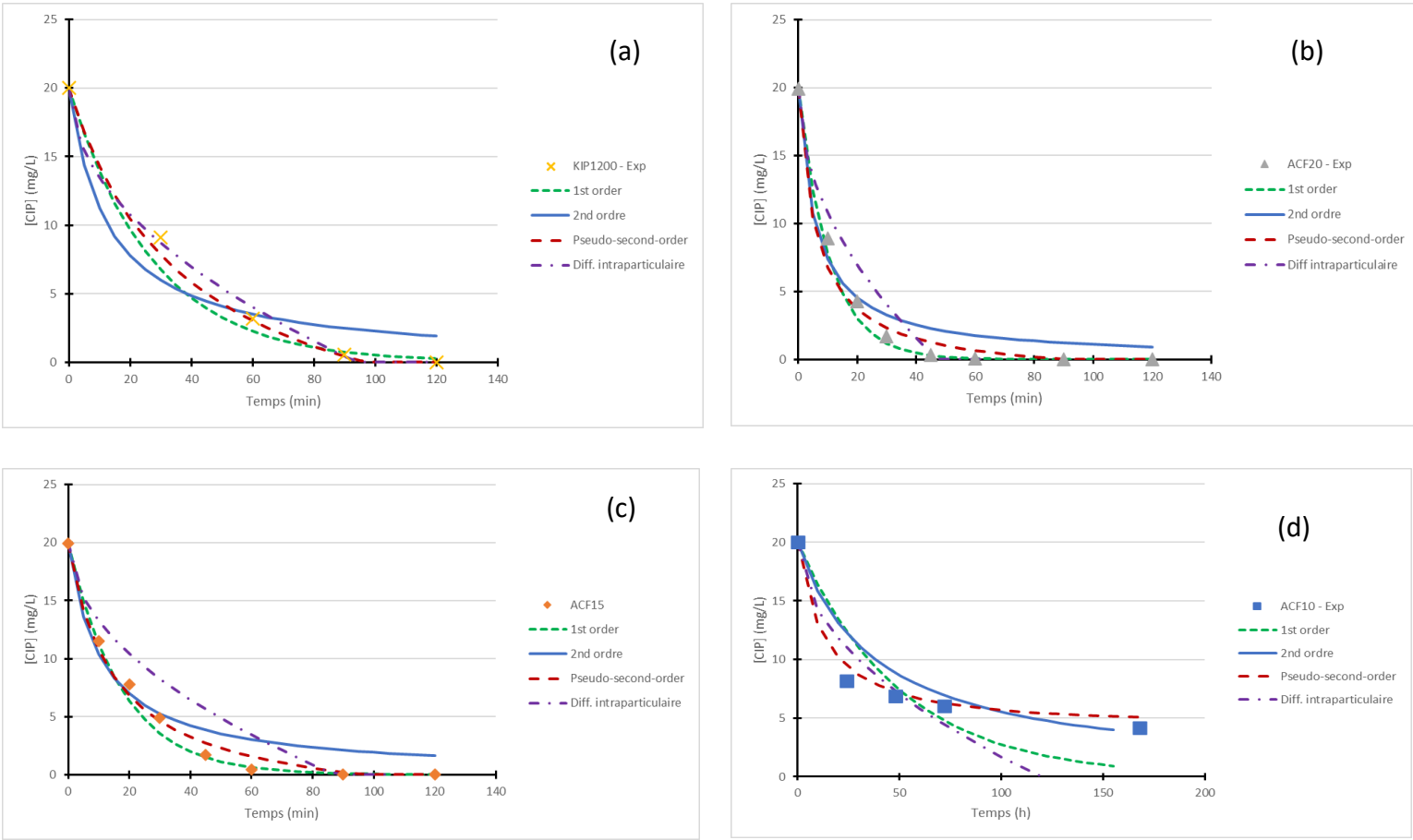



*Figure 44 : Représentation des cinétiques d'adsorption des quatre modèles étudiés pour (a) le KIP1200 (b) l'ACF20 (c) l'ACF15 et (d) l'ACF10 ($C_0$ = 20 mg.L$^{-1}$ ; V = 100 mL ; R = 0,33 [$m_{KIP1200}$ = 123 mg ; $m_{ACF20}$ = 103 mg ; $m_{ACF15}$ = 128 mg et $m_{ACF10}$ = 193 mg] ; T = 25°C)*

Pour les quatre ACF, comme le montre la Figure 44, malgré un coefficient $r^2$ proche de 1, le modèle de diffusion intra-particulaire ne permet pas une bonne représentation, en particulier dans la première partie des cinétiques. Par contre, les courbes obtenues avec le pseudo-second-ordre modélisent correctement les points expérimentaux. Cette bonne adéquation indiquerait une adsorption de type chimisorption. Ce type d'adsorption est caractérisé par des interactions fortes entre les fonctions de surface et les adsorbats. Il est représentatif des systèmes où l'interaction adsorbant-adsorbat en surface est limitante (Ho & McKay, 1999; Rudzinski & Plazinski, 2006). Ce résultat est très classique pour les charbons actifs dans le cas de l'adsorption de molécules possédant des cycles aromatiques. L'adsorption est attribuée à des interactions entre les électrons π des noyaux aromatiques des molécules et les électrons π à la surface du charbon actif (structure type graphène). En fonction de la nature des fonctions de surface ces interactions peuvent être plus ou moins fortes. En présence d'oxygène dissous, une réaction de surface, appelé couplage oxydant, peut même se produire

et former des polymères de petite dimension. Dans ce cas, l'adsorption devient irréversible (Dąbrowski, et al., 2005; Andriantsiferana, et al., 2013). La molécule de CIP comprenant des cycles aromatiques, ce type d'interactions sont fortement plausibles.

Etonnamment, pour l'ACF10, le modèle de diffusion interne ou intra-particulaire ne convient pas alors que la cinétique d'adsorption très lente avait été associée à la plus faible dimension des pores en comparaison avec la taille de la molécule. Il est donc possible que le transfert externe soit le phénomène limitant et il pourrait être dû au tissage très serré de ce tissu.

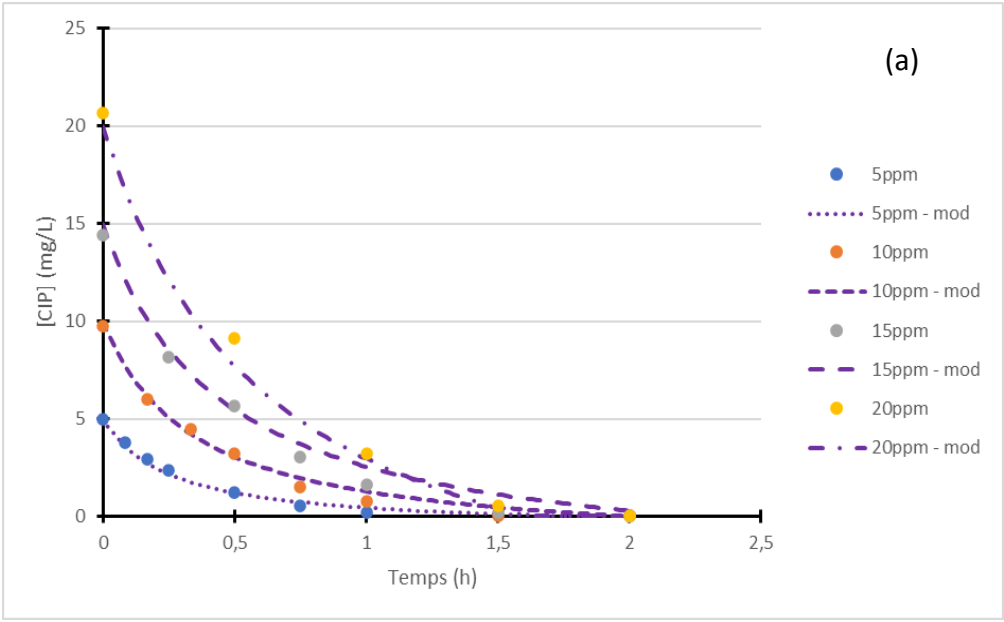
### 2.3. Influence de la concentration

Le but de cette étude est de choisir la concentration initiale en CIP afin de pouvoir mettre en place un procédé séquentiel adsorption/photocatalyse. Dans ce contexte, la première étape d'adsorption ne doit pas être rapide et totale. Idéalement, il faudrait atteindre un état d'équilibre à la fin de l'adsorption afin d'observer une nouvelle décroissance de la concentration au moment de l'irradiation si la photocatalyse a bien lieu. Ainsi, pour les deux ACF sélectionnés (ACF10 et KIP1200), plusieurs concentrations initiales entre 5 à 20 $mg.L^{-1}$ ont étés testées. Compte tenu de la faible solubilité de la CIP, il n'a pas été possible de proposer des concentrations supérieures à 20 $mg.L^{-1}$.

Les évolutions des cinétiques d'adsorption et leur modélisation par le modèle du pseudo-second-ordre sont représentées par la

Figure 45. A nouveau, on remarque que ce modèle est parfaitement adapté et ceci quelle que soit la concentration initiale.

Pour les deux ACF sélectionnés, plus la concentration est faible, plus l'élimination de la CIP est rapide. Les cinétiques les plus rapides ont été obtenues avec le KIP1200 : tout est adsorbé en moins de 2 h. En revanche, les cinétiques d'adsorption sont beaucoup plus lentes avec l'ACF10 : l'adsorption n'a toujours pas atteint un état d'équilibre au bout d'une semaine pour une concentration de 20 ppm. L'adsorption a été poursuivie mais les résultats ne sont pas reportés sur cette figure : 2 semaines sont nécessaires pour une adsorption totale de la CIP. A plus faible concentration, 10 h à 24 h sont nécessaires pour tout éliminer (pour une concentration initiale de 5 ou 10 $mg.L^{-1}$ respectivement). L'influence de la concentration initiale a déjà été démontrée dans des travaux précédant utilisant un même adsorbant (KIP1200) pour l'adsorption de diclofénac ou carbamazépine. Des temps de mise à l'équilibre très longs ont été obtenus (entre 50 h et 400h d'adsorption). Ces durées sont beaucoup plus longues que celles trouvées avec le KIP1200 dans cette étude. Ces temps importants peuvent être expliqués par le fait que la quantité d'ACF était plus faible (50 mg dans 10 L contre 123 mg dans 0,1 L pour cette étude) (Fallou, et al., 2016). Les deux tissus présentent donc des comportements très différents mais, dans les conditions de concentration imposées par la faible solubilité de la CIP, il n'est pas possible d'atteindre un état d'équilibre. Dans tous les cas, la CIP est totalement adsorbée.



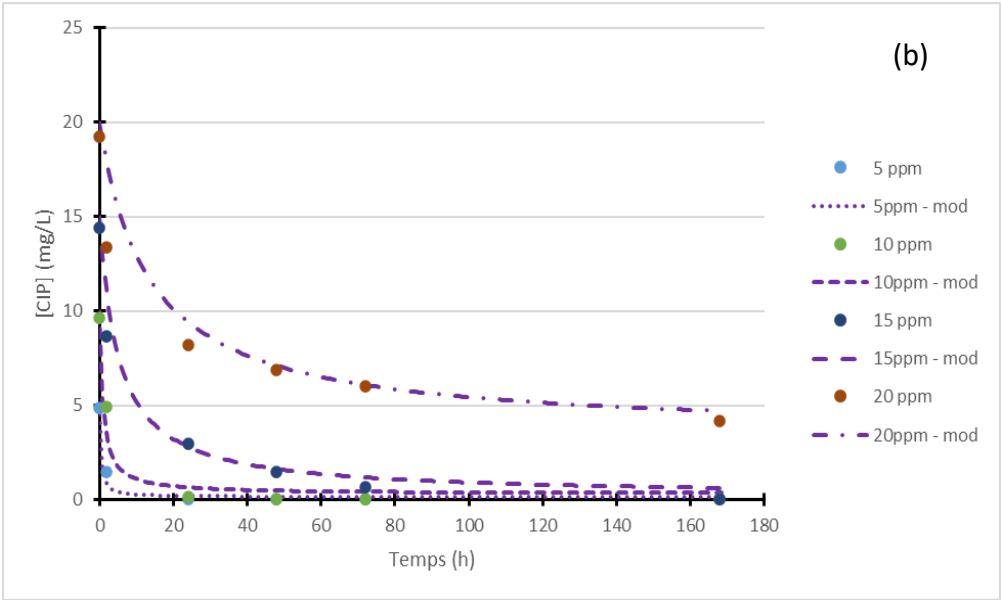




*Figure 45: Influence de la concentration initiale en ciprofloxacine sur la cinétique d'adsorption sur le KIP1200 (a) et l'ACF10 (b) (V = 100 mL ; $m_{KIP1200}$ = 123 mg ; $m_{ACF10}$ = 193 mg ; T = 25°C)*

Dans l'optique de réaliser le couplage adsorption/photocatalyse, la concentration a été choisie de manière à pouvoir étudier des mises en œuvre différentes. Ainsi une concentration initiale de 20 mg.L$^{-1}$ a été retenue avec une adsorption rapide et totale avec le KIP1200 et une cinétique très lente et une adsorption partielle avec l'ACF10. Ce choix a aussi été motivé par la limite des performances des outils analytiques utilisés. Compte tenu des limites de quantification de l'HPLC-UV, une concentration suffisamment grande a été nécessaire afin de détecter les produits formés pendant la phase d'irradiation.

### 2.4. Bilan : choix final des ACF retenus

Après l'étude préliminaire des matériaux bruts, l'ACF10 et le KIP1200 avaient été retenus car ils présentaient des caractéristiques très différentes. En effet, mécaniquement, l'ACF10 est le plus résistant et le KIP1200 le plus élastique. Du point de vue des propriétés physiques, l'ACF10 a une surface BET bien plus faible que le KIP1200 et des pores de taille plus restreintes. Les autres tissus Kynol avaient été écartés car ils avaient été préparés avec le même précurseur et les mêmes techniques d'activation que l'ACF10, le choix du KIP1200 permettant alors d'étudier un matériau en tout point différent.

L'étude des cinétiques d'adsorption a confirmé ce choix. En effet, pour atteindre une adsorption totale, les cinétiques sont très lentes pour l'ACF10 (2 semaines) par rapport au KIP1200 (2 h). Le choix d'écarter l'ACF15 et l'ACF20 a été confirmé car ils présentent des cinétiques d'adsorption très proches de celle du KIP1200.

Cette étude a également permis de fixer les conditions opératoires du procédé séquentiel. Les deux ACF sélectionnés pourront illustrer deux mises en œuvre différentes du procédé couplé : (i) pour le KIP1200, la phase d'irradiation démarrera après une adsorption totale (ii) pour l'ACF10, les UV sont mis en route alors qu'il restera des molécules en phase liquide. Les conditions opératoires sélectionnées seront donc les suivantes : R = 0,33 pour la dimension de l'échantillon d'ACF et une concentration initiale de 20 $mg.L^{-1}$ en CIP.

## 3. Etude cinétique des fibres sélectionnées dans le photo-réacteur

L'ensemble des études précédentes ont été réalisées dans des flacons dans l'objectif de sélectionner les ACF utilisées pour l'étude du couplage adsorption/photocatalyse. Dans cette partie, les ACF vont être testés dans le réacteur réel (Chapitre 2 – Figure 10). La Figure 46 représente les cinétiques d'adsorption de la CIP obtenues avec le KIP1200 et l'ACF10 ainsi que leur modélisation.

Comme montré dans l'étude précédente, la cinétique d'adsorption obtenue avec l'ACF10 est plus lente que celle du KIP1200. Une adsorption totale est atteinte avec le KIP1200 au bout de 8 h alors que 71% sont adsorbés avec l'ACF10 au bout de 24 h. Ces cinétiques ont été modélisées grâce au modèle du second ordre, les données correspondantes sont regroupées en annexes (

Tableau 47, p. 211).

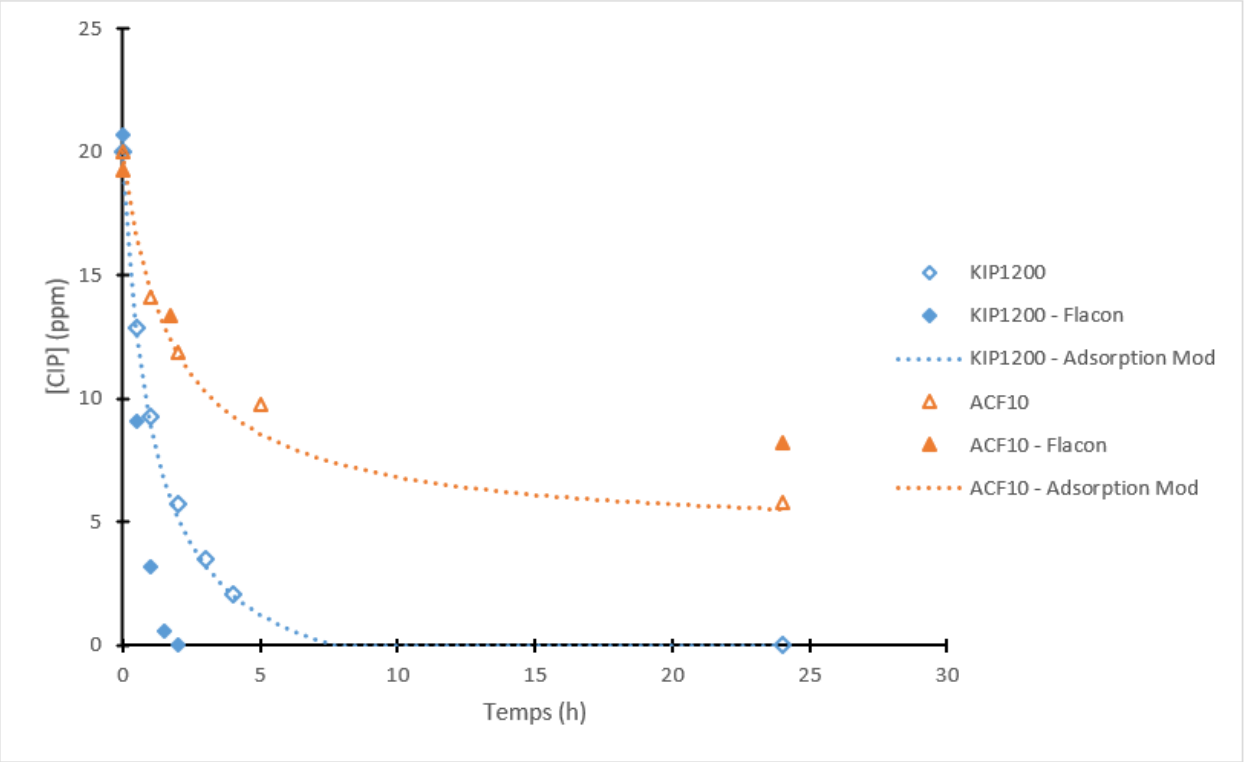



*Figure 46 : Cinétique d'adsorption de la ciprofloxacine dans le photo-réacteur ($C_0$ = 20 mg.L$^{-1}$ ; V = 100 mL ; $m_{KIP1200}$ = 123 mg ; $m_{ACF10}$ = 193 mg ; T = 25 ± 2 °C)*

Pour les études avec le KIP1200, en ce qui concerne la cinétique d'adsorption, une légère diminution de la vitesse d'adsorption est tout de même notée pour l'utilisation de l'adsorbant dans le photo-réacteur. En effet, l'adsorption dans le flacon est faite avec une agitation suffisante pour permettre d'avoir une très bonne homogénéité dans la phase liquide permettant d'optimiser les phénomènes de transfert. Cependant, comme vu dans les chapitres précédents, le régime d'écoulement dans le réacteur est laminaire, ainsi comme l'homogénéisation n'est pas optimale au sein du réacteur, les cinétiques peuvent être plus lentes. Cela explique donc qu'une adsorption totale soit atteinte au bout de 8 h dans le réacteur contre 2 h dans le flacon.

Des cinétiques plus rapides sont obtenues dans le photo-réacteur avec l'ACF10 et ce résultat s'est avéré reproductible sur de nombreux essais. Ce comportement est en contradiction avec ce qui était attendu. Comme pour le KIP1200, la cinétique d'adsorption aurait dû être plus lente que dans le flacon. Pendant cette étude, il a été plusieurs fois remarqué que l'ACF10 avait tendance à s'enrouler sur lui-même et se retrouver dans des zones mal-mélangées à l'intérieur des flacons. Il est possible que dans ces conditions, l'accessibilité aux pores soit encore plus défavorisée et le transfert externe limitant.

# 4. Caractérisation des fibres après adsorption

## 4.1. Méthodes classiques de caractérisation (distribution en taille de pores et surface BET)

Chaque ACF a été analysé pour déterminer leur distribution en taille de pores et leur surface BET après adsorption de 20 mg.L$^{-1}$ de CIP. La Figure 47 représente l'évolution des distributions en taille de pores des ACF avant et après adsorption. L'adsorption de la CIP n'a pas eu de conséquences notables pour l'ACF10. Dans le cas le KIP1200, seule une très faible diminution a été mise en évidence pour les pores de plus faible dimension (0,5 – 1 nm). Ces résultats montrent que les conditions étudiées sont très éloignées des conditions de saturation des adsorbants ou que l'adsorption ne se fait pas dans les pores. Dans cette étude, de faibles quantités de CIP sont adsorbées (entre 8 et 25 mg/g) alors que pour la plupart des charbons actifs les capacités peuvent atteindre des valeurs plus élevées avec la CIP jusqu'à 613 mg.g$^{-1}$ (Igwegbe, et al., 2020). Ainsi la quantité adsorbée est trop faible pour observer une différence grâce à cette technique d'analyse.

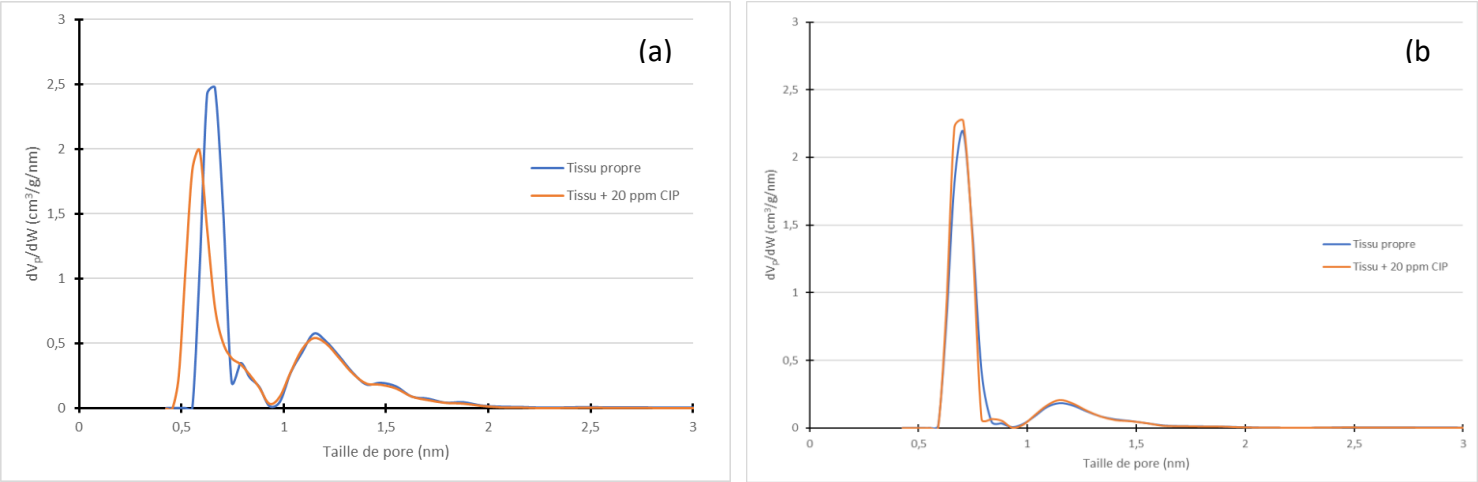



*Figure 47 : Evolution de la taille des pores des ACF après adsorption de la ciprofloxacine (a) KIP1200, (b) ACF20*

Le Tableau 33 montre l'évolution de la surface BET et des volumes poreux avant et après adsorption des ACF. Comme précédemment aucune différence significative n'a été observée pour l'ACF10. Cependant pour le KIP1200, on observe une diminution de la surface BET et des volumes micro et mésoporeux. De manière générale, la diminution de la surface BET n'est pas significative puisque les mesures ne sont fiables qu'à 3%, ainsi l'écart entre les deux valeurs

n'est pas assez important pour pouvoir être interprétée. En revanche, la diminution du volume mésoporeux est significative : l'adsorption de la CIP pourrait donc se produire préférentiellement dans les mésopores et non dans les pores de plus petite dimension.

*Tableau 33 : Variation des propriétés des ACF après adsorption de 20 mg.L$^{-1}$ de ciprofloxacine*

| ACF | KIP1200 | | ACF10 | |
|---|---|---|---|---|
| Adsorption de 20ppm de CIP | Avant | Après | Avant | Après |
| $S_{BET}$ (m²/g) | 1413,8 | 1372,6 | 926,12 | 960,42 |
| $V_{T,pore}$ (cm$^3$/g) | 0,5916 | 0,5682 | 0,3805 | 0,3882 |
| $V_{\mu pore}$ (cm$^3$/g) | 0,5564 | 0,5585 | 0,349 | 0,3556 |
| $V_{mésopore}$ (cm$^3$/g) | 0,0352 | 0,0097 | 0,0315 | 0,0326 |

## 4.2. Analyse par le SAXS

### 4.2.1. KIP1200

Les analyses SAXS du KIP1200 obtenues avant adsorption (rouge) et après adsorption (bleu) sont représentées sur la Figure 47. On observe une augmentation significative du signal aux petits angles : la plus grande partie des molécules semble être adsorbée sur la surface externe et dans les pores de plus grandes dimensions (méso/macro pores).

Les paramètres du modèle à deux composantes sont regroupés dans le Tableau 34. Seules les valeurs du coefficient d'échelle de la loi de puissance (PwLw Scale A) ont évolué mettant ainsi en évidence une accumulation de matière à la surface des pores. Apres adsorption, la valeur de P n'a pas changé : l'accumulation s'est produite sans changement de l'aspect de la surface. La valeur du $\rho_0$, initialement fixé à 0 (dans le vide et en absence de molécules), augmente légèrement faisant ainsi diminuer la valeur du contraste, ce qui signifie que les pores se remplissent.

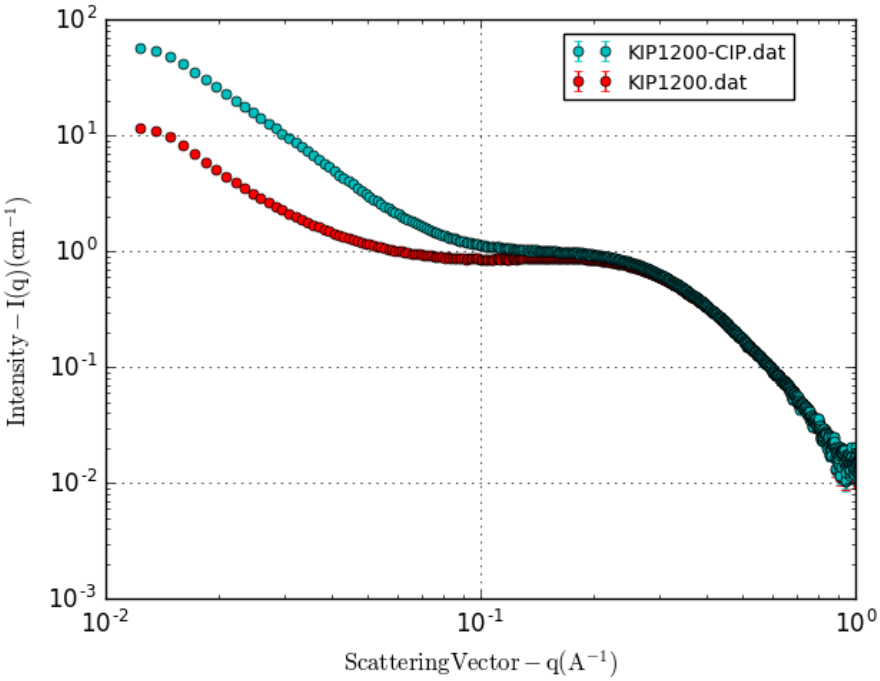



*Figure 48 : Courbes SAXS du KIP1200 avant et après adsorption de la ciprofloxacine*

*Tableau 34 : Paramètres du SAXS pour l'analyse du KIP1200 avant et après adsorption de la CIP*

| Paramètres | KIP1200 | KIP1200 + CIP |
|---|---|---|
| PwLw Scale A | **$3{,}52.10^{-5}$** | **$11{,}4.10^{-5}$** |
| Puissance P | 2,6 | 2,6 |
| Echelle de sphère B | 0,013 | 0,014 |
| Densité solvant $\rho_0$ ($10^{-6}$ Å$^{-2}$) | **0** | **2,3** |
| Densité échantillon $\rho_S$ ($10^{-6}$ Å$^{-2}$) | 15,3 | 15,3 |
| Rayon des pores r (nm) | 0,35 | 0,35 |
| Distance entre pore d (nm) | 2,1 | 2,1 |
| % fraction volumique φ | 93 | 93 |

La fraction de CIP s'adsorbant dans les pores a été évaluée à moins de 10%, ce qui signifie qu'une faible fraction de CIP arrive à rentrer dans des micropores. La taille des autres micropores majoritaires (volume moyen estimé par SAXS = 900 Å$^3$) est du même ordre de grandeur que celle de la CIP (volume sec = 395Å$^3$). L'adsorption semble donc se faire majoritairement en surface des fibres ou dans les grandes structures comme les macro et/ou mésopores.

### 4.2.2. ACF10

De la même manière que pour le KIP1200, l'ACF10 (courbe bleue) a été analysé par le SAXS avant et après adsorption de CIP (Figure 49). Les paramètres du modèle à 2 composantes sont rassemblés dans le Tableau 35.

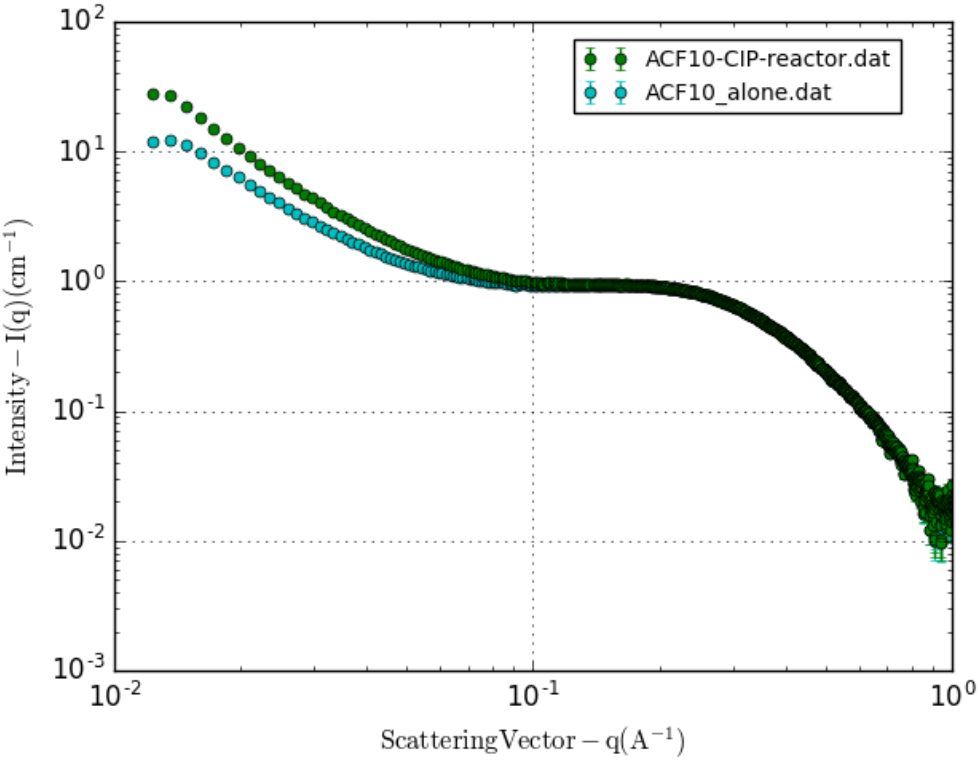



*Figure 49 : Courbes SAXS de l'ACF10 avant et après adsorption de la ciprofloxacine*

Comme le montre la courbe correspondant à l'ACF10 après adsorption (vert), la CIP semble se fixer sur la surface externe de la fibre et dans les macro/méso pores en modifiant le signal aux petits angles. On remarque que ce signal est moins important que dans le cas du KIP1200 avec une valeur d'échelle de la loi de puissance (PwLw Scale A) plus faible : moins de matière est adsorbée en surface de l'adsorbant. Ce résultat était attendu puisque moins de molécules de CIP sont adsorbées avec cet ACF. Enfin, la modification du signal au niveau des micropores ($\rho_0$ passant de 0 à 1.8e-6 $Å^{-2}$) montre que des molécules de CIP ont été adsorbées avec un taux de remplissage de moins de 5%.

*Tableau 35 : Paramètres du SAXS pour l'analyse de l'ACF10 avant et après adsorption de la CIP*

| Paramètres | ACF10 | ACF10 + CIP |
|---|---|---|
| PwLw Scale A | **$3,75.10^{-5}$** | **$5,8.10^{-5}$** |
| Puissance P | 2,5 | 2,5 |
| Echelle de sphère B | 0,01 | 0,01 |
| Densité solvant $\rho_0$ ($10^{-6}$ Å$^{-2}$) | **0** | **1,8** |
| Densité échantillon $\rho_S$ ($10^{-6}$ Å$^{-2}$) | 15,3 | 15,3 |
| Rayon des pores r (nm) | 0,34 | 0,34 |
| Distance entre pore d (nm) | 2,02 | 2,02 |
| % fraction volumique φ | 94 | 94 |

## Conclusion

Dans ce chapitre, quatre fibres de charbons actifs commerciaux ont été comparées. Du point de vue macroscopique, ces matériaux présentent très peu de différences à l'exception du tissage plus serré de l'ACF10. Les mesures des propriétés physiques (BET, distribution de taille de pores, volumes poreux) et les analyses SAXS ont montré plus de disparités. En effet, les valeurs des surfaces BET sont très différentes : ACF10 > KIP1200 > ACF15 > ACF20. Tous ces ACF présentent des distributions en taille de pores assez uniformes et dans une gamme très resserrée entre 0,5 et 2 nm. L'ACF10 semble être celui qui présente le plus de pores de très petite dimension (<1nm). Des tests mécaniques ont également été effectués. Ces essais ont montré que le KIP1200 était le matériau le plus élastique et que l'ACF10 était le plus résistant. Ces deux ACF ont été sélectionnés pour une étude après un traitement thermique similaire à celui effectué pour réaliser un dépôt de $TiO_2$ par MOCVD à leur surface. Peu de changements mécaniques ont été observés ce qui a confirmé ce choix pour la suite de l'étude.

Les études cinétiques en flacons et dans le réacteur ont montré une adsorption totale pour les deux ACF sélectionnés, la cinétique d'adsorption est rapide avec le KIP1200 et très lente avec l'ACF10. En supposant que le revêtement de $TiO_2$ ne modifiera pas drastiquement les propriétés d'adsorption des matériaux supports, c'est en se basant sur ces performances qu'ont été sélectionnées les conditions opératoires. Le procédé sera ainsi testé en mode séquentiel avec une première étape d'adsorption totale avec le KIP1200 et partielle avec l'ACF10. Les conditions opératoires seront alors les suivantes : R = 0,33 pour la taille de l'adsorbant et une concentration initiale en CIP de 20 mg.L$^{-1}$.

Les analyses classiques (BET et distribution en tailles de pores) ont montré que, dans le domaine de concentration étudié, l'adsorption ne modifiait pas de manière significative les propriétés physiques des ACF. Seul le volume mésoporeux est impacté pour l'ACF10. Pour les deux ACF, l'analyse SAXS a permis d'aller beaucoup plus loin que ces analyses classiques. La modélisation des courbes SAXS par le modèle à deux paramètres a montré que : (i) l'adsorption se fait majoritairement sur la surface externe des fibres et dans les pores de plus grande dimension (méso/macro pores) (ii) le taux remplissage des micropores est faible et peut être estimé à moins de 10%. L'utilisation du SAXS présente donc un réel intérêt pour cette étude. Pour la suite de ces travaux lors du couplage adsorption/photocatalyse, l'analyse du SAXS des matériaux composite AFC/$TiO_2$ permettra de savoir (i) où se situe le revêtement de $TiO_2$ déposé à la surface des ACF, (ii) où sont adsorbées les molécules (iii) si après l'étape d'irradiation sous UV, le matériau composite a pu être régénéré.

## Références

Andriantsiferana, C. et al., 2013. Competitive adsorption of p-hydroxybenzoic acid and phenol on activated carbon : experimental study and modelling. *Journal of Environmental Engineering,* 139(3), pp. 402-409.

Bizi, M. & El Bachra, F. E., 2020. Evaluation of the ciprofloxacin adsorption capacity of common industrial minerals and application to tap water treatment. *Powder Technology,* Volume 362, pp. 323-333.

Boudrahem, N. et al., 2017. Single and mixture adsorption of clofibric acid, tetracycline and paracetamol onto activated carbon developed from cotton cloth residue. *Process Safety and Environmental Protection,* Volume 111, pp. 544-559.

Caço, A. I. et al., 2008. Solubility of Antibiotics in Different Solvents. Part II. Non-Hydrochloride Forms of Tetracycline and Ciprofloxacin. *Industrial & Engineering Chemistry Research,* Volume 47, pp. 8083-8089.

Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z. & Barczak, M., 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere,* 58(8), pp. 1049-1070.

Descamps, M., 2017. Etats amorphe et vitreux des composés moléculaires et pharamceutiques – Propriétés générale [En ligne]. *Techniques de l'Ingénieur,* Volume [PHA 2030].

Fallou, H. et al., 2016. Adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon fiber cloths – Modeling and extrapolation of adsorption isotherms at very low concentrations. *Journal of Environmental Management,* Volume 166, pp. 544-555.

Fang, D. et al., 2020. Developing the new kinetics model based on the adsorption process: From fitting to comparison and prediction. *Science of The Total Environment,* Volume 725, p. 138490.

Hassani, A. & Khataee, A., 2017. Chap 10. Activated carbon fiber for environmental protection. Dans: J. Chen, éd. *Activated Carbon Fibers and Textiles.* Oxford: Woodhead Publishing, pp. 245-280.

Hassan, M. F. et al., 2020. Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications - A comparative review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* Volume 145, p. 104715.

Ho, Y.-S. & McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry,* 34(5), pp. 451-465.

Igwegbe, C. A. et al., 2020. Adsorption of ciprofloxacin from water: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* pp. ISSN 1226-086X.

Liu, Q.-S.et al., 2010. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal,* 157(2-3), pp. 348-356.

Li, X. et al., 2015. Adsorption of ciprofloxacin, bisphenol and 2-chlorophenol on electrospun carbon nanofibers: In comparison with powder activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science,* Volume 447, pp. 120-127.

Pandolfo, A. & Hollenkamp, A., 2006. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal Power Sources,* 157(1), pp. 11-27.

Rudzinski, W. & Plazinski, W., 2006. Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A Theoretical Development of the Empirical Pseudo-First and Pseudo-Second Order Kinetic Rate Equations, Based on Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport. *The Journal of Physical Chemistry B,* 110(33), pp. 16514-16525.

Wang, S. et al., 2018. Enhanced adsorption of ionizable antibiotics on activated carbon fiber under electrochemical assistance in continuous-flow modes. *Water Research,* Volume 134, pp. 162-169.

Weber , W. & Morris, J., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division,* Volume 89, pp. 31-60.

Wu, F.-C., Tseng, R.-L. & Juang, R.-S., 2001. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Research,* 35(3), pp. 613-618.

Yoshikawa, Y. et al., 2020. Structural mechanism of reactivation with steam of pitch-based activated carbon fibers. *Journal of Colloid and Interface Science,* Volume 578, pp. 422-430.

Zhang, Y. et al., 2018. Effects of activation temperatures on the surface structures and supercapacitive performances of porous carbon fibers. *Surface and Coatings Technology,* Volume 349, pp. 384-391.

# Chapitre 5 : Procédé hybride couplant adsorption et photocatalyse

# Chapitre 5 : Procédé hybride couplant adsorption et photocatalyse

Introduction : ..... 170

1. Couplage adsorption/photolyse ..... 171

1.1. Etude cinétique ..... 171

1.2. Suivi des produits de transformation ..... 173

1.2.1. Produits de transformation aromatiques (PTA) ..... 173

1.2.2. Fluor et acides aliphatiques ..... 175

1.3. Efficacité du couplage ..... 176

1.4. Analyses SAXS ..... 177

2. Couplage adsorption/photocatalyse ..... 179

2.1. Les matériaux composites ..... 179

2.2. Comparaison des couplages avec et sans dépôt de $TiO_2$ ..... 180

2.2.1. Etude cinétique ..... 180

2.2.2. Suivi des produits de transformation aromatiques ..... 181

2.2.3. Efficacité du procédé (Mesure de COT) ..... 182

2.2.4. Fluor et acides aliphatiques ..... 183

2.2.5. Comparaison des deux matériaux composites ..... 185

2.3. Analyses SAXS ..... 186

2.3.1. Influence du dépôt de $TiO_2$ sur l'adsorption ..... 186

2.3.2. Influence du traitement aux UV : ..... 188

2.3.3. Conclusion sur l'analyse SAXS du KIP1200-$TiO_2$ ..... 189

Conclusion : ..... 190

Références ..... 191
0

## Introduction :

L'état de l'art sur les catalyseurs supportés a montré l'intérêt de déposer du $TiO_2$ sur du charbon actif et particulièrement sur des fibres. Pour ce type de matériau composite, pour une mise en œuvre séquentielle, la phase de photocatalyse sous UV a pour objectif de dégrader les molécules adsorbées et ainsi régénérer in situ le charbon actif. Pendant la phase d'irradiation, le mécanisme envisagé est le suivant : les molécules adsorbées sur le catalyseur seraient éliminées puis remplacées par (i) celles présentes dans le liquide ou (ii) celles stockées par le charbon actif (diffusion). Actuellement, rien ne permet de savoir si ces phénomènes ont réellement lieu. En ce qui concerne les ACF, quelques auteurs ont suivi l'efficacité du matériau après plusieurs utilisations mais sans vraiment réussir à mettre en évidence un quelconque mécanisme de régénération. Dans ce cas, le succès du matériau après plusieurs utilisations pourrait alors simplement s'expliquer par un effet cumulé d'adsorption et de photocatalyse, les ACF ne seraient alors plus efficaces une fois saturées.

Le chapitre 3 a permis de mettre en évidence l'activité photocatalytique du dépôt de $TiO_2$ par MOCVD. Les principaux produits de transformation aromatiques et aliphatiques ont été identifiés. Le chapitre 4, quant à lui, a permis de sélectionner deux adsorbants : l'ACF10 et le KIP1200. Ces deux supports ont été retenus pour leur comportement totalement différent pour l'adsorption de la CIP. Les phénomènes de photocatalyse et d'adsorption ayant été étudiés séparément, l'étude du couplage entre ces deux traitements peut à présent être réalisée. Ainsi, dans ce dernier chapitre, deux matériaux composites seront étudiés en mode séquentiel (KIP1200-$TiO_2$ et ACF10-$TiO_2$). Pour chacun, la méthodologie sera la suivante : une étude cinétique d'élimination de la CIP, la modélisation de la phase d'adsorption, l'identification et le suivi des produits de transformation puis un bilan matière par mesure de COT. Ensuite, une analyse du solide sera réalisée par SAXS afin de tenter de répondre aux questions suivantes : le revêtement de $TiO_2$ en surface des ACF permet-il une régénération de l'adsorbant ? Les molécules de CIP sont-elles uniquement adsorbées ? dégradées ? ou bien les deux ?

# 1. Couplage adsorption/photolyse

## 1.1. Etude cinétique

Dans un premier temps, il est nécessaire d'étudier le couplage adsorption/photolyse pour les deux tissus support sélectionnés dans le chapitre précédent (KIP1200 et ACF10). Pour chaque étude, un échantillon de tissu de charbon actif est introduit dans le réacteur et après une première phase d'adsorption, le panneau de LEDs a été mis en marche pendant 6h (photolyse seule). Après cette phase d'irradiation, une nouvelle phase de 18h d'adsorption a été réalisée suivie d'une nouvelle irradiation de 6h (photolyse seule) puis à nouveau 18h d'adsorption. La Figure 50 regroupe les cinétiques correspondantes à ces expériences.

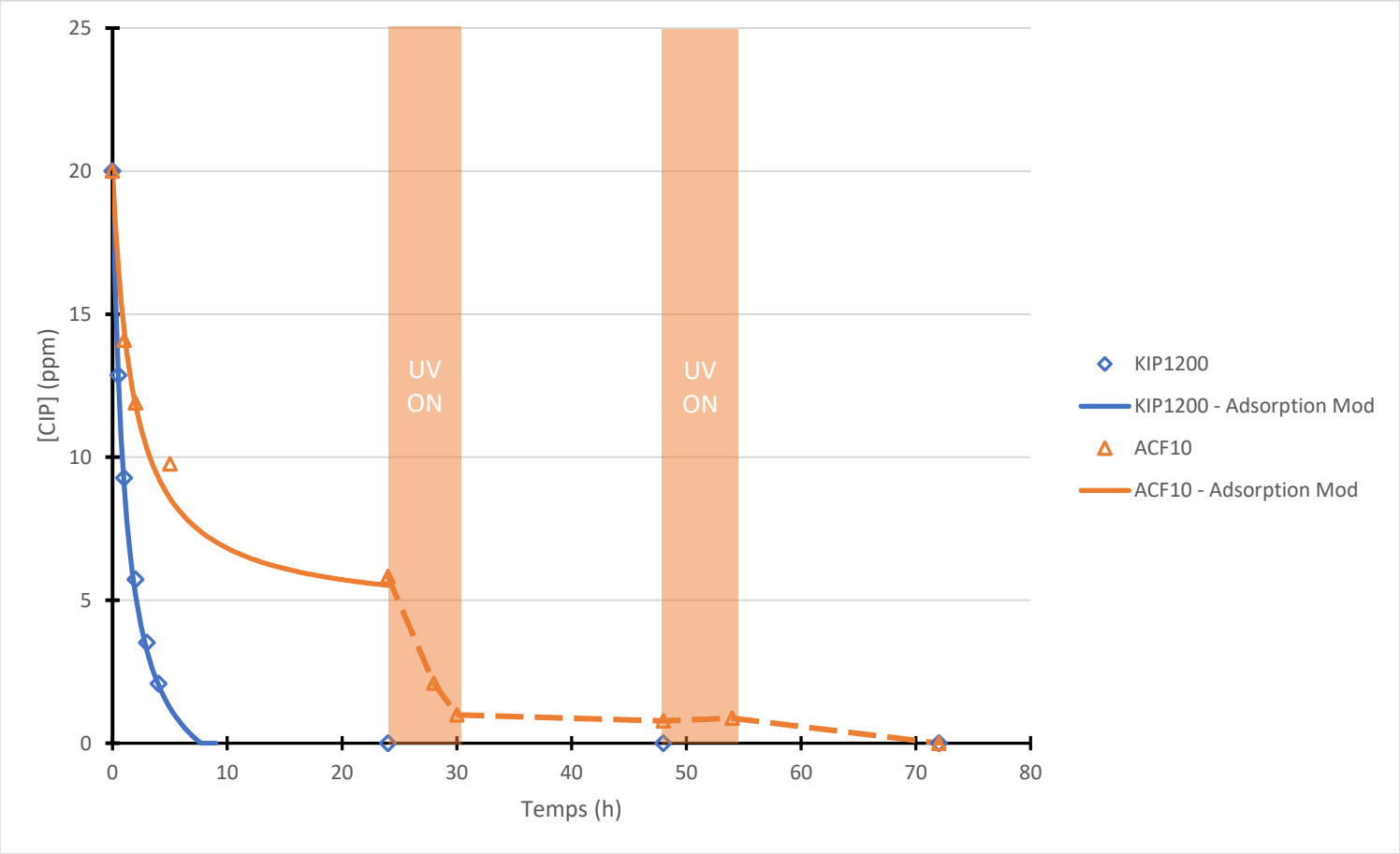



*Figure 50 : Dégradation de la ciprofloxacine par couplage adsorption et photolyse (UV seule) pour deux ACF ($C_0$ = 20 mg.L$^{-1}$ ; V = 100 mL ; $m_{KIP1200}$ = 123 mg ; $m_{ACF10}$ = 193 mg ; I = 10 mW.cm$^{-2}$ ; T = 25°C)*

Tout d'abord, le traitement utilisant le KIP1200 montre que 100% de la CIP a été éliminée par adsorption au bout d'environ 8 heures. A partir des données expérimentales, le modèle du pseudo-second ordre (Eq 4.3) donne une bonne représentation de cette première phase d'adsorption.

Contrairement au KIP1200, le traitement avec l'ACF10 montre des cinétiques beaucoup plus lentes bien que la masse de tissu ACF10 utilisée soit supérieure à celle du KIP1200 (respectivement 193 mg et 123 mg). Comme déjà observé précédemment, cette différence peut sans doute s'expliquer par un tissage plus serré pour l'ACF10 qui limite le transfert externe. Pour l'ACF10, après la première phase d'adsorption, seulement 71% de la CIP a été adsorbée. De la même manière que pour le KIP1200, une modélisation satisfaisante a été obtenue avec le modèle du pseudo-second ordre. Les données relatives à ces modèles cinétiques sont regroupées dans le Tableau 36. La bonne adéquation de ce modèle peut exprimer la présence de chimisorption dans le processus d'adsorption de la CIP pour les deux matériaux (Ho & McKay, 1999; Rudzinski & Plazinski, 2006). Pour rappel, la chimisorption se caractérise par des liaisons fortes entre les molécules et l'adsorbat, une part de cette adsorption peut être irréversible. En revanche il semblerait que le transfert externe soit le phénomène limitant pour l'ACF10.

*Tableau 36 : Modélisation par le pseudo-second ordre de la première phase d'adsorption de la CIP*

| ACF | $q_{eq}$ (mg/g) | $k_2$ ($g.mg^{-1}.min^{-1}$) | $r^2$ |
|---|---|---|---|
| KIP1200 | 18,76 | $8,20.10^{-4}$ | 0,9993 |
| ACF10 | 9,28 | $6,74.10^{-4}$ | 0,9991 |

En ce qui concerne la suite du traitement, les différentes phases d'adsorption et d'irradiation pour le traitement avec le KIP1200 ne montrent pas d'évolution de la concentration en CIP dans le liquide. Ce comportement parait logique puisque toute la CIP a été éliminée dès la première adsorption.

Pour le traitement avec l'ACF10, la première phase sous UV a pour effet une très nette augmentation de la vitesse d'élimination de la CIP. En effet, sans irradiation, la concentration en CIP aurait continué à diminuer très lentement comme mis en évidence dans le chapitre 4 p157. Cette phase d'irradiation a donc permis de dégrader la CIP en solution par photolyse : les deux phénomènes ont ainsi lieu en même temps. L'impact de la photolyse couplée à l'adsorption sur les fibres de charbon actif a déjà été démontré pour l'élimination du bleu de méthylène. Un procédé simultané avait été mis en place et les résultats ont montré une élimination plus rapide lorsque la photolyse et l'adsorption étaient couplées (Fu, et al., 2004).

Pour l'ACF10, suite à la seconde phase d'adsorption, la concentration passe de 0,98 ppm à 0,78 ppm : très peu de CIP est éliminée. Il est possible que des réactions de photolyse se soient produites à la surface du matériau et qu'ainsi des sites d'adsorption se soient libérés. En

parallèle, il est probable que des produits de transformation, obtenus suite à la réaction de photolyse en phase aqueuse ou en phase adsorbée, entrent alors en compétition avec la CIP à la surface des fibres de charbon actif. Une adsorption compétitive entre produits de transformations et CIP aurait lieu induisant des cinétiques d'adsorption lente de la CIP. De la même manière durant la deuxième phase d'irradiation, tous les composés sont en compétition pour être dégradés par photolyse, rendant l'élimination de la CIP difficile.

## 1.2. Suivi des produits de transformation

### 1.2.1. Produits de transformation aromatiques (PTA)

A partir des méthodes mises en place précédemment (chapitre 3), il est possible de suivre au cours du temps la formation et l'élimination des produits de transformation.

Pour le traitement avec le KIP1200 aucun produit de transformation de type aromatique (PTA) n'a été détecté en phase aqueuse durant tout le traitement. Deux hypothèses peuvent alors être émises :

- Les molécules de CIP sont restées totalement adsorbées sur le KIP1200 et aucune molécule n'a été dégradée par photolyse. Ce phénomène pourrait par exemple se produire si les molécules sont adsorbées profondément dans les pores, et dans ce cas, la lumière ne les atteindrait pas.
- Une partie des molécules de CIP ont été dégradées par photolyse mais les PTA sont restés en phase adsorbée.

Contrairement au KIP1200, avec l'ACF10 comme adsorbant, de nombreux PTA ont été détectés. L'évolution de ces PTA est représentée sur la Figure 51. Comme pour le chapitre 3, seules les aires des pics d'HPLC ont été suivies au cours du temps. Durant la première phase d'irradiation, on observe la formation puis l'élimination de 10 PTA (notés de A à J dans la figure). Toutes ces espèces restent présentes à la fin de cette première phase. En effet comme vu précédemment, la photolyse est une réaction lente et sélective (Speight, 2018). Ainsi 6 heures d'irradiation ne suffisent pas pour permettre l'élimination de l'ensemble des PTA.

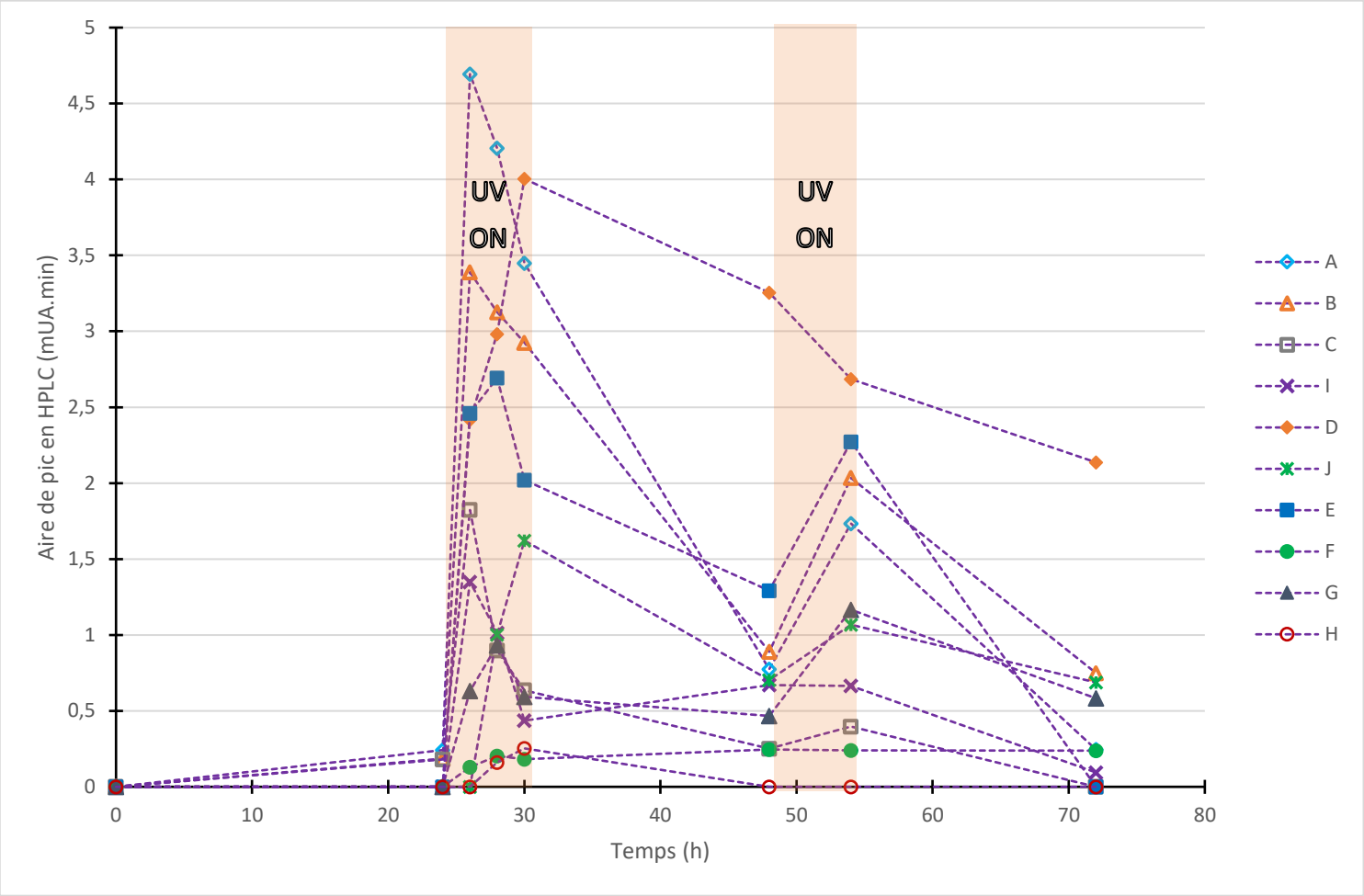



*Figure 51 : Evolution des produits de transformation de la CIP lors du procédé hybride adsorption/photolyse avec l'ACF10*

La seconde phase d'adsorption montre que l'ACF10 est capable d'adsorber les PTA, ce qui expliquerait le peu de CIP adsorbée (Figure 50). Les cinétiques d'adsorption sont lentes, comportement souvent observé lorsque plusieurs molécules sont en compétition. Durant la seconde phase d'irradiation, les concentrations en PTA augmentent à nouveau puisqu'il restait de la CIP en solution (5,6 ppm – Figure 50). De plus, les réactions de photolyse des PTA peuvent également amener à la production d'autres PTA déjà présents (Li & Hu, 2018). Ainsi, au début de la troisième phase d'adsorption, la quantité de PTA a encore augmenté. A la fin de cette dernière phase, malgré l'élimination complète de la CIP en solution (adsorption et photolyse), certains PTA restent encore présents. Il est tout de même important de souligner que les aires des pics en HPLC relevées pour ce couplage restent très faibles en comparaison de la photolyse d'une solution de 20 ppm de CIP trouvée précédemment (Chapitre 3).

La présence d'intermédiaires réactionnels montre que la photolyse a bien lieu. Une étude précédente avait également montré l'efficacité de la photolyse sous UV couplée à de l'adsorption avec un charbon actif classique pour l'élimination du phénol. Un procédé simultané avait été mis en place et une élimination plus rapide avait été constatée. La dégradation par photolyse avait été mise en évidence par la production de deux produits de transformation du phénol (Velasco, et al., 2010).

### 1.2.2. Fluor et acides aliphatiques

Une analyse par chromatographie ionique a également été réalisée en fin de traitement afin de quantifier les ions fluorure, formiate et oxalate. L'ensemble des résultats sont regroupés dans le Tableau 37. L'intérêt de suivre la concentration en fluor dans le liquide est de suivre l'élimination de la CIP par photolyse. En effet, si la molécule et ses produits de transformation sont totalement dégradés par l'action des UV, alors l'atome de fluor contenu dans la molécule de CIP doit se retrouver en phase liquide sous forme d'ion. Cette démarche a déjà été optée dans différentes études pour le suivi de la dégradation photocatalytique de la CIP (Li & Hu, 2018) ou d'un couplage adsorption/photocatalyse du 3-chlorophenol par suivi de l'ion chlorure dans ce cas (El-Sheikh, et al., 2007).

Le suivi de la concentration en fluorure en présence d'un adsorbant ne pourra par contre donner qu'une information partielle sur la dégradation de la CIP. En effet, il est probable qu'une partie des ions fluorure produits s'adsorbe sur les fibres de charbons actifs. Une étude préliminaire a donc consisté à répondre à cette question. Les ACF ont été mises en contact avec une solution de NaF. La concentration en NaF choisie correspond à une concentration en fluorure de 1,6 $mg.L^{-1}$ (concentration en NaF = 3,6 $mg.L^{-1}$). Ce choix a été fait de manière à être dans des conditions proches de la concentration maximale en fluor atteignable si la totalité de la CIP est dégradée par photolyse : pour une concentration en CIP de 20 ppm, la concentration en fluorure maximale serait égale à 1,2 $mg.L^{-1}$. Comme le montre le Tableau 37, en contact avec le KIP1200, 34 % du fluor s'adsorbe contre 29 % avec l'ACF10. Pour la suite de l'analyse des résultats, il faudra donc prendre en compte qu'une quantité non négligeable peut être adsorbée par l'adsorbant.

Comme attendu avec le KIP1200, peu de petits acides aliphatiques sont détectés (visibles par analyse chromatographique ionique mais non quantifiables) et une faible quantité de fluor (0,08 $mg.L^{-1}$) est retrouvée dans la phase liquide. Pour cet adsorbant, il semblerait donc qu'une partie des molécules de CIP adsorbées soient dégradée par photolyse mais les produits de transformation pourraient être restés en phase adsorbée.

On rappellera ici que le suivi du fluor en solution apporte des informations très limitées sur les réactions mises en jeu. Si la concentration en fluor en fin de traitement est supérieure à la concentration initiale en fluor apporté par la molécule de CIP alors il est possible d'affirmer que des réactions de photolyse/photocatalyse ont aussi lieu en phase adsorbée, dans le cas inverse aucune conclusion ne peut être avancée. C'est un indicateur supplémentaire, mais non suffisant, pour le suivi de la minéralisation.

*Tableau 37 : Récapitulatif des résultats de chromatographie ionique pour le procédé hybride adsorption/photolyse*

| | $F^-$ | $HCOO^-$ | $C_2O_4^{2-}$ |
|---|---|---|---|
| Limite de détection (LD) (µs.min) | 0,007 | 0,13 | 0,22 |
| Limite de quantification (LQ) (µs.min) | 0,032 | 0,24 | 0,50 |
| | $[F^-]$ (mg.L$^{-1}$) | $[HCOO^-]$ (mg.L$^{-1}$) | $[C_2O_4^{2-}]$ (mg.L$^{-1}$) |
| Expériences | | | |
| NaF (3,6 mg.L$^{-1}$) | 1,62 | < LQ et < LD | < LQ et < LD |
| KIP1200 + NaF | 1,08 | < LQ et < LD | < LQ et < LD |
| ACF10 + NaF | 1,16 | < LQ et < LD | < LQ et < LD |
| ACF10 + CIP + traitement (24h ads/ 6h UV/ 18h ads) | 0,48 | < LQ | < LQ et < LD |
| KIP1200 + CIP + traitement (24h ads/ 6h UV/ 18h ads) | 0,08 | < LQ | < LQ et < LD |

En ce qui concerne l'étude avec l'ACF10, une plus grande quantité de fluor (0,48 mg.L$^{-1}$) a été retrouvée en solution. Comme pour le KIP1200, les petits acides aliphatiques n'ont pas pu être quantifiés voir détectés. La dégradation par photolyse de la CIP présente en solution au moment de la phase d'irradiation explique en partie la présence du fluor dans la phase liquide. En effet, il restait 5,8 ppm de CIP ce qui correspondrait à environ 0,34 mg/L de fluorure formé si toutes les liaisons fluorées étaient cassées. Or une concentration plus élevée de 0,48 mg/L de fluor a été mesurée dans la solution : ce résultat montre qu'une partie de la CIP adsorbée a bien été dégradée par photolyse directe.

### 1.3. Efficacité du couplage

Il est important de suivre l'évolution de l'ensemble des composés mais également de connaitre l'efficacité du traitement même si les durées des différentes phases n'ont pas été optimisées. Pour les deux couplages étudiés, il a été montré que la totalité de la CIP a été éliminée (par adsorption et/ou par photolyse). Cependant, pour que le procédé soit réellement efficace, il est primordial de connaitre l'abattement en carbone dans l'effluent. L'efficacité peut alors être traduite par le calcul de l'abattement du Carbone Organique Total ou COT.

Les mesures de COT de la solution finale ont montré un abattement de 96% du carbone pour le KIP1200 (COT final 0,46 $mg_C/L$) contre 76% pour l'AFC10 (COT final 3,15 $mg_C/L$). Pour le KIP 1200, toute la CIP avait été éliminée après la première phase d'adsorption (abattement 100%), les 4% de différence sont de l'ordre de grandeur de l'erreur de mesure du COT et éventuellement la part d'intermédiaires réactionnels qui n'a pas pu être quantifiée.

Pour l'ACF10, le traitement a permis de passer d'un taux d'abattement de 72% (première adsorption) à 75%. Ce résultat en en accord avec les résultats représentés la Figure 51 : certains produits de transformation aromatiques sont toujours présents après 3 jours de traitement.

Pour les deux fibres de charbon actif étudiées, les bilans sur les produits de transformation, sur le fluor et sur le COT montrent que la dégradation de la CIP est incomplète. Une partie de ces molécules restent donc à la surface du matériau, il est difficile de savoir si le traitement sous UV a permis d'en dégrader suffisamment pour régénérer l'adsorbant. L'analyse SAXS va permettre d'y répondre par une description plus fine de la morphologie du matériau.

### 1.4. Analyses SAXS

Les deux ACF étudiés ont été analysés après le procédé couplé adsorption/photolyse. La comparaison des différentes courbes (Figure 52) montre que peu de changements sont visibles entre l'adsorption seule et le couplage avec la photolyse. Tout d'abord, la même tendance que dans le chapitre précédent a été obtenue pour l'adsorption de la CIP sur les deux ACF. Il semble bien que les molécules de CIP s'adsorbent majoritairement en surface ou dans les méso/macro pores et peu dans les micropores. Après irradiation, si l'ensemble des molécules de CIP et produits de transformation avaient été dégradés et/ou désorbés, les courbes en vert auraient dû être superposées aux courbes rouge (ACF de référence ou neuf). Or, dans cette étude, les courbes SAXS des ACF utilisés pour le procédé adsorption/photolyse restent pratiquement superposées avec celles de l'adsorption seule (courbes bleu). Il apparait clairement que l'irradiation n'a pas permis d'éliminer les molécules de CIP adsorbées.

Afin d'aller plus loin dans ces explications, l'ensemble de ces signaux ont été modélisés par le même modèle (sphères en interaction + loi de puissance) que celui utilisé dans le chapitre précédent. Les résultats de ces modélisations sont regroupés dans le Tableau 38.

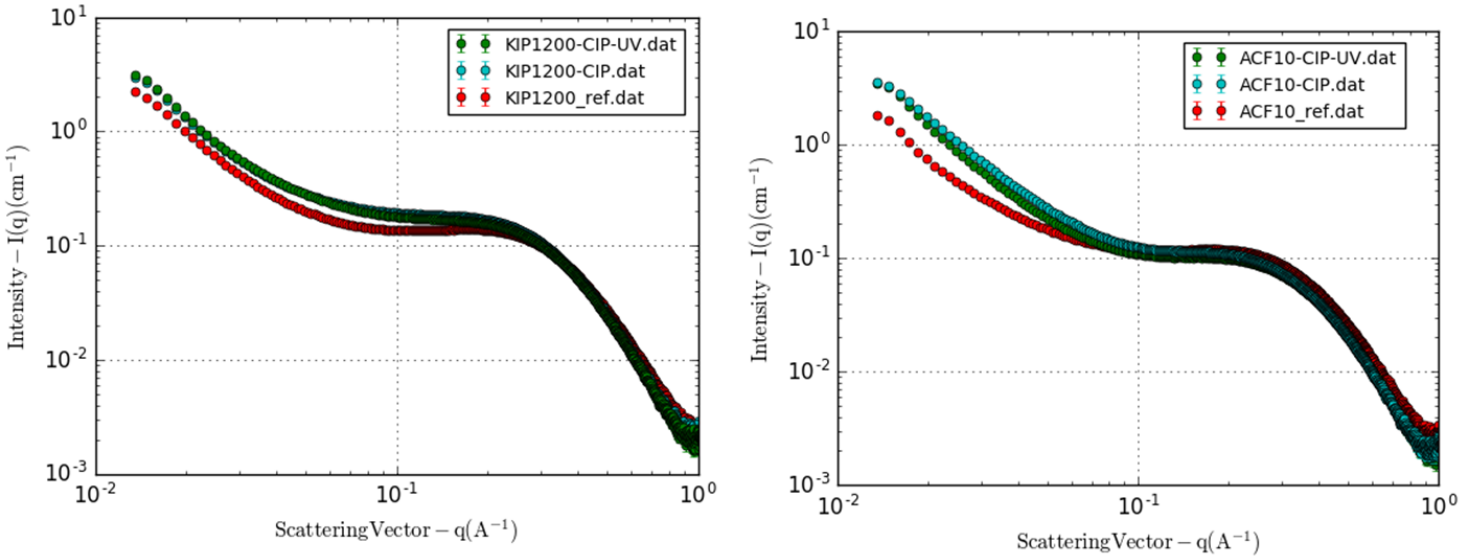



*Figure 52 : Réponse du SAXS des ACF utilisées lors du couplage adsorption/photolyse (KIP1200 à gauche et ACF10 à droite)*

*Tableau 38 : Paramètres de modélisation des analyses SAXS des ACF pour le couplage adsorption/photolyse*

| Paramètres | KIP1200_ref | KIP1200 + CIP | KIP1200 + CIP + UV | ACF10_ref | ACF10 + CIP | ACF10 + CIP + UV |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Echelle PwLw (A) | $3{,}52.10^{-5}$ | $11{,}5.10^{-5}$ | $2{,}98.10^{-5}$ | $3{,}75.10^{-5}$ | $5{,}82.10^{-5}$ | $5{,}7.10^{-5}$ |
| Puissance (P) | 2,6 | 2,6 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Echelle de sphere (B) | 0,013 | 0,014 | 0,011 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Densité solvant $\rho_0$ ($10^{-6}$ Å$^{-2}$) | 0 | 2,3 | 2,1 | 0 | 1,8 | 1,7 |
| Densité échantillon $\rho_S$ ($10^{-6}$ Å$^{-2}$) | 15,3 | 15,3 | 15,3 | 15,3 | 15,3 | 15,3 |
| Distance entre pore d (nm) | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,02 | 2,02 | 2,02 |
| Rayon de pore r (nm) | 0,35 | 0,35 | 0,35 | 0,34 | 0,34 | 0,34 |
| % fraction volumique φ | 93 | 93 | 93 | 94 | 94 | 94 |

On remarque un changement au niveau du coefficient d'échelle de la loi de puissance (PwLw) mettant en évidence une accumulation de matière à la surface des pores sans changement de l'aspect de surface (P constant). Après l'étape d'irradiation le coefficient d'échelle de la loi puissance (A) diminue montrant ainsi une légère baisse de cette accumulation (principalement pour le KIP1200). Un second paramètre ayant une importante variation est la densité de solvant $\rho_0$. Après adsorption de la CIP, cette densité augmente, ce qui montre que des molécules sont bien adsorbées en surface et dans les pores. Cependant, après irradiation, ce paramètre diminue faiblement : cette diminution indique alors partie infime des molécules présentes avant irradiation ont disparu. Cette disparition peut alors soit être la dégradation des molécules directement par l'action des UV ou alors une désorption des molécules adsorbées.

# 2. Couplage adsorption/photocatalyse

## 2.1. Les matériaux composites

Le couplage adsorption/photocatalyse a été mis en œuvre avec les matériaux composites notés par la suite KIP1200-$TiO_2$ et ACF10-$TiO_2$ en rapport avec les ACF utilisées en tant que support. Sur les Figure 53 et Figure 54, les images MEB des fibres montrent que dans les deux cas, les dépôts colonnaires sont répartis uniformément. Des analyses BET ont montré que le dépôt de $TiO_2$ a un faible impact sur les valeurs de la surface BET, des volumes poreux et de la distribution de taille de pores (Tableau 39). Le traitement thermique subit par ces deux ACF pendant la synthèse des dépôts ne semble donc pas avoir endommagé leurs caractéristiques physiques. La présence du dépôt semble avoir peu d'influence sur les caractéristiques du matériau. Le catalyseur a été déposé uniquement sur la partie supérieure des tissus, la majorité des fibres étant dans l'épaisseur du tissu, une grande partie de ces fibres ne sont pas recouvertes : globalement le matériau a été très peu modifié.

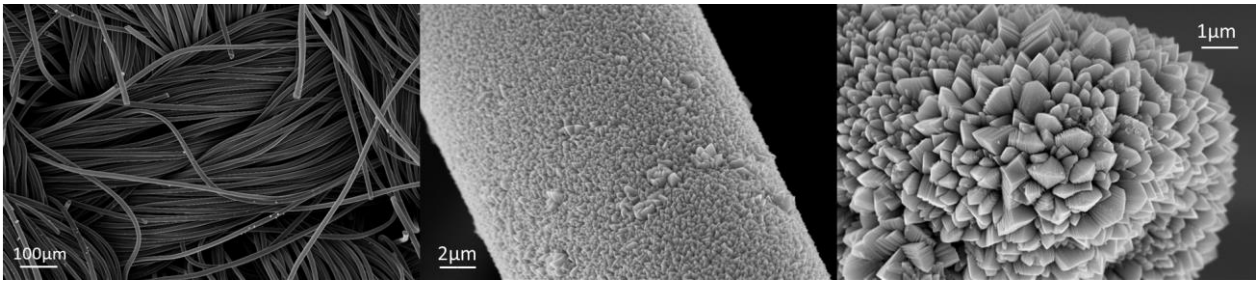



*Figure 53 : Images MEB du KIP1200 ayant un revêtement de $TiO_2$*

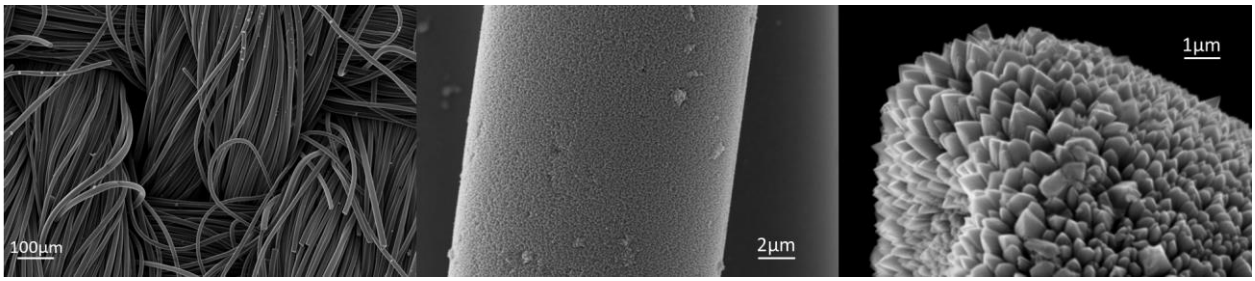



*Figure 54 : Images MEB de l'ACF10 ayant un revêtement de $TiO_2$*

*Tableau 39 : Comparaison des caractéristiques des ACF avec et sans dépôt de $TiO_2$*

| ACF | KIP1200 | | ACF10 | |
|---|---|---|---|---|
| Dépôt de $TiO_2$ | Sans | Avec | Sans | Avec |
| $S_{BET}$ ($m^2/g$) | 1413,8 | 1340,8 | 926,12 | 965,12 |
| $V_{T,pore}$ ($cm^3/g$) | 0,5916 | 0,5606 | 0,3805 | 0,3929 |
| $V_{\mu pore}$ ($cm^3/g$) | 0,5564 | 0,5238 | 0,349 | 0,3675 |
| $V_{mésopore}$ ($cm^3/g$) | 0,0352 | 0,0368 | 0,0315 | 0,0254 |

## 2.2. Comparaison des couplages avec et sans dépôt de $TiO_2$

### 2.2.1. Etude cinétique

Les cinétiques de dégradation de la CIP par couplage entre adsorption et photocatalyse en utilisant les matériaux composites ont été comparées à celles réalisées avec les ACF seules sous UV présentées précédemment (Figure 55).

Pour le KIP1200-$TiO_2$, aucune différence n'a été observée dans la phase aqueuse par rapport à la photolyse seule. Que ce soit avec ou sans dépôt de $TiO_2$, la totalité de la CIP est adsorbée par le KIP1200 durant la première phase d'adsorption (entre 8 et 10h). Le KIP1200 ayant une très grande surface spécifique et des tailles de pores suffisamment grandes, il permet l'adsorption totale et rapide de la CIP.

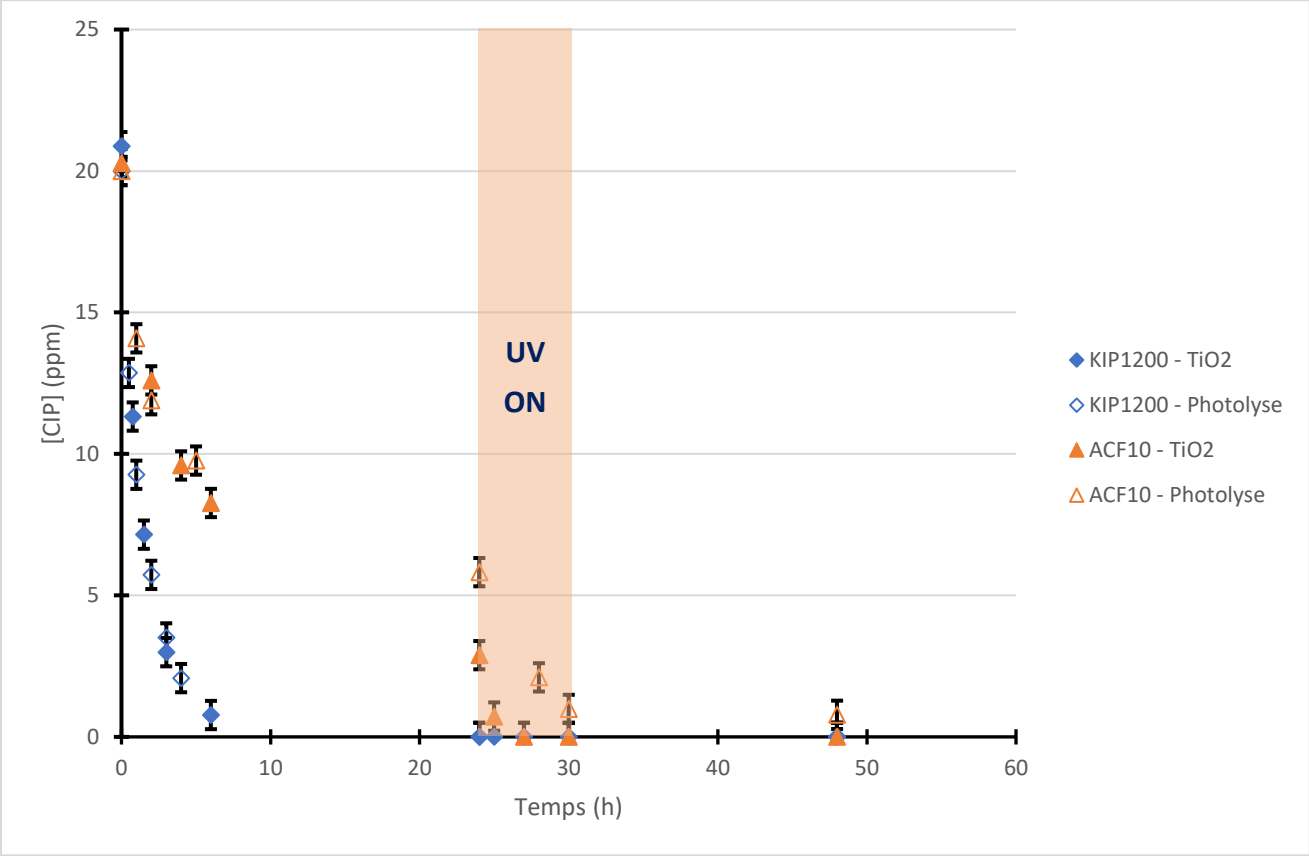



*Figure 55 : Comparaison des cinétiques d'adsorption de la CIP des procédés hybrides adsorption/photolyse et adsorption/photocatalyse ($C_0$ = 20 mg/L ; V = 100mL ; $m_{KIP1200}$ = 123 mg ; $m_{ACF10}$ = 193 mg ; I = 10 mW/cm² ; $m_{TiO2,dépôt}$ = 3,7 mg ; T= 25°C ; $Q_v$ = 200 mL.min$^{-1}$)*

Pour les traitements utilisant l'ACF10-$TiO_2$ des différences ont été observées par rapport à l'ACF10 sans dépôt. La première phase d'adsorption présente des disparités importantes : une adsorption plus rapide a été obtenue avec le matériau composite et la quantité adsorbée semble plus élevée après 24h d'adsorption. En effet, 71% de la CIP avec été adsorbée par

l'ACF10 seul alors que 85% de la CIP a été adsorbée par le matériau composite. Une étude précédente a reporté un comportement similaire : la CIP s'adsorbe plus rapidement et en plus grande quantité sur des fibres de paille (adsorbant) ayant un dépôt de $TiO_2$ à sa surface (Huang, et al., 2020). Au cours de cette première phase d'adsorption la présence du revêtement de $TiO_2$ pourrait donc avoir une influence sur la nature des interactions comme l'ont reporté plusieurs auteurs pour la CIP (Huang, et al., 2020; Tan, et al., 2016). Il est aussi possible que le traitement thermique subit par le matériau pendant la phase de dépôt par MOCVD ait permis une désorption des molécules présentes dans l'ACF d'origine.

Pour l'ACF10-$TiO_2$, en ce qui concerne les étapes suivantes, 3 heures d'irradiation sont suffisantes pour éliminer complétement la CIP. L'intérêt de mettre un revêtement de $TiO_2$ en surface est donc d'augmenter la cinétique de la réaction de dégradation. Comme montré dans le chapitre 3, les cinétiques de photocatalyse sont beaucoup plus rapides que celles de la photolyse étant donné que la photocatalyse est une réaction non-sélective par la production de radicaux très réactifs. De plus, étant donné que la concentration dans le liquide est plus faible, des cinétiques plus rapides sont attendues comme reportés pour des couplages adsorption/photocatalyse sous UV pour l'élimination du bisphénol A et du 2-chlorophénol (Nguyen, et al., 2019).

### 2.2.2. Suivi des produits de transformation aromatiques

Lors de la première phase d'adsorption la totalité de la CIP a été adsorbée par le matériau composite KIP1200-$TiO_2$. Malgré la phase d'irradiation, aucun produit de transformation de type aromatique n'a été détecté dans la phase liquide durant tout le traitement. Les mêmes hypothèses que lors du couplage avec le KIP1200 entre adsorption et photolyse peuvent donc être faites. En effet, une partie de la CIP adsorbée sur les fibres pourrait être dégradée par photocatalyse mais les PTA formés resteraient en phase adsorbée.

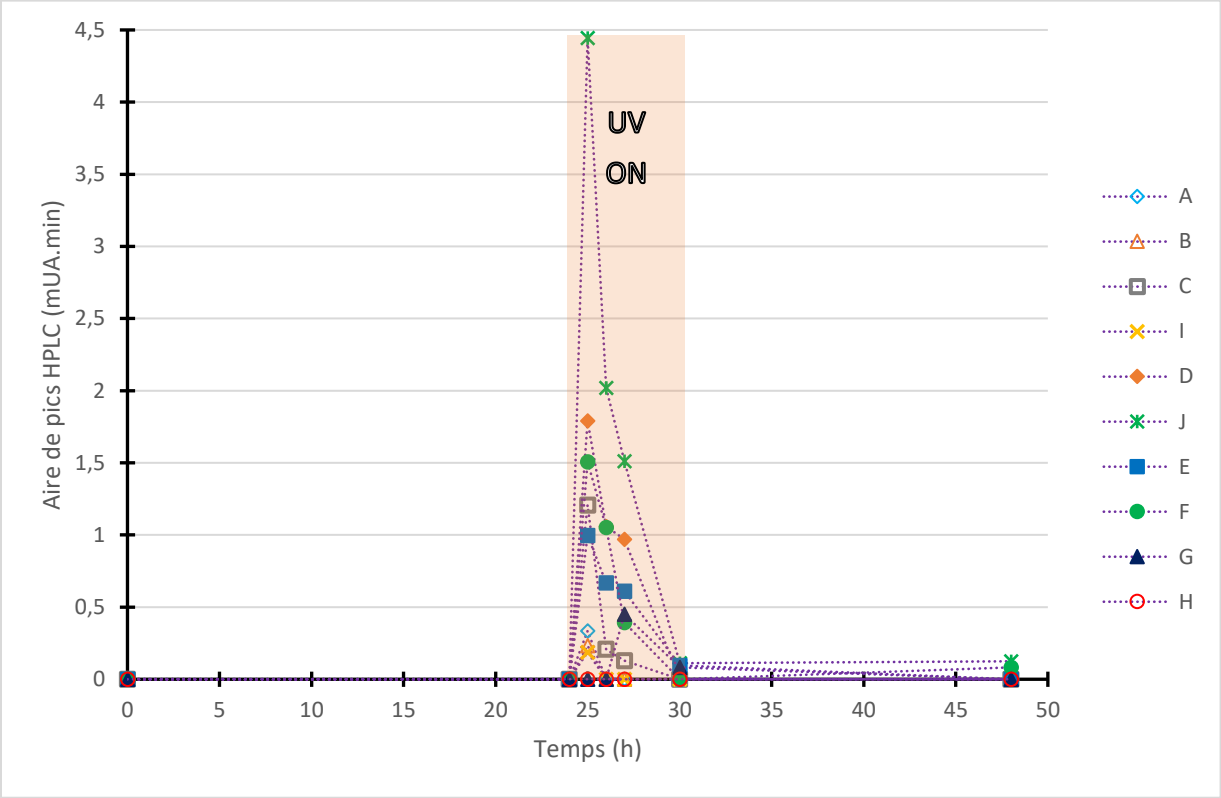



*Figure 56 : Evolution des PTA au cours du temps pour le traitement avec le matériaux composite ACF10-$TiO_2$*

En revanche, les traitements avec l'ACF10-$TiO_2$ ont montré la présence de PTA (Figure 56). Comme pour le couplage adsorption/photolyse, l'aire des pics correspondant à la production des PTA est très faibles en comparaison du traitement photocatalytique présenté en chapitre 3. Ceci s'explique par la faible concentration en CIP en début de traitement (2,9 mg/L). De plus, ces produits de transformation peuvent également être adsorbés par le matériau composite, ainsi il est logique de trouver des aires de pics bien plus faibles que précédemment. La principale différence avec le couplage sans $TiO_2$ est que l'utilisation du matériau composite permet l'élimination presque totale de l'ensemble des PTA dès la première phase d'irradiation. La présence du revêtement de $TiO_2$ permet, grâce à l'action des UV, la création de radicaux ayant un fort pouvoir oxydant (type $OH^{\bullet}$) capables de dégrader rapidement les molécules organiques de manière non sélective. En fin de traitement, seulement deux PTA restent présents mais il semblerait (en comparaison avec les différents graphiques de suivi cinétiques des PTA - Figure 28- Figure 30- Figure 51) que leurs quantités soit très faibles.

### 2.2.3. Efficacité du procédé (Mesure de COT)

La Figure 57 montre les évolutions des mesures de COT pour les différents couplages. Pour l'ACF10, le taux d'abattement du COT est de 89% pour le couplage adsorption/photocatalyse alors qu'il était de 76% pour le couplage adsorption/photolyse. Dans le cas de l'utilisation du

matériau composite, il semblerait que l'élimination de la CIP soit plus efficace. Par contre, suite à la phase d'adsorption seule, le taux d'abattement était de 85%. Ces valeurs sont donc du même ordre de grandeur : globalement, le traitement n'a pas modifié de manière significative le COT de la solution. Les molécules sont dégradées mais la minéralisation reste incomplète.

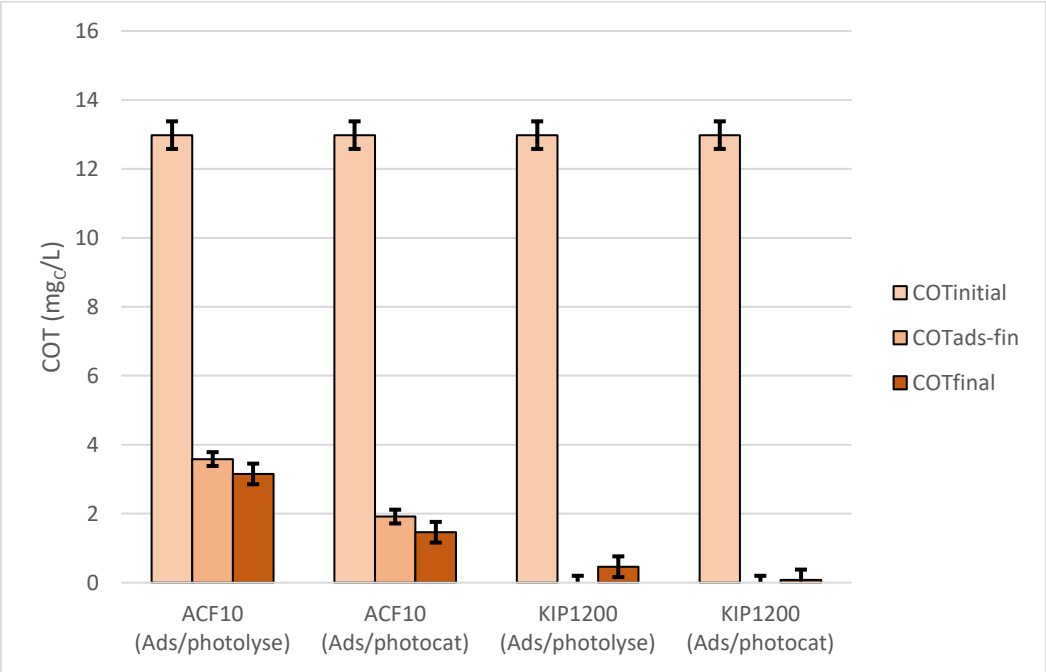



*Figure 57 : Evolution du COT suivant les différents couplages et adsorbants*

Concernant le KIP1200-$TiO_2$, le taux d'abattement atteint près de 99% pour le couplage adsorption/photocatalyse alors qu'il était de l'ordre de 96% pour le couplage adsorption/photolyse. Il est important de noter à nouveau qu'avant la phase d'irradiation le taux d'abattement était de 100% (élimination totale de la CIP). Pour ce matériau, une efficacité proche de 100% est atteinte et aucune trace de CIP ni de PTA n'est présente en fin de traitement.

### 2.2.4. Fluor et acides aliphatiques

Comme pour le couplage adsorption/photocatalyse, la teneur en ions fluorure et les concentrations pour les deux acides aliphatiques (formique et oxalique) ont été mesurées et comparées au couplage adsorption/photolyse. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 40.

Pour le KIP1200-$TiO_2$, l'absence d'acides aliphatiques est en accord avec le taux d'abattement du COT proche de 100%. Par contre, il n'y a pas de fluorure en fin de traitement alors qu'il y en avait avec le couplage adsorption/photolyse avec le KIP1200. Ce résultat pourrait suggérer

que la réaction principale est la photocatalyse et qu'elle se produit uniquement en phase adsorbée. En effet, la photocatalyse ne suit pas les mêmes chemins réactionnels que la photolyse. Il a été démontré que, pour la réaction de photolyse, la voie de dégradation par défluorination était la plus favorisée (Li & Hu, 2018) alors que pour la photocatalyse, tous les chemins réactionnels sont possibles. Pour la photocatalyse, la voie de défluorination intervient dans un second temps, c'est-à-dire pour dégrader les intermédiaires réactionnels. L'absence de fluorure pourrait ainsi exprimer une minéralisation incomplète des molécules adsorbées. D'autres auteurs ont obtenu des résultats similaires comme Sheikh et al (2007) pour la dégradation du chlorophénol par photocatalyse en utilisant un matériau composite charbon actif/$TiO_2$ et en suivant les chlorures formés. Ces auteurs ont conclu que la réaction se faisait uniquement en phase adsorbée et que si le type d'adsorption sur le charbon actif est irréversible alors les molécules ne désorbent/diffusent pas (Sheikh et al. (2007)). Pour les phénols, la part d'adsorption irréversible correspond au couplage oxydant (oxidative coupling), réaction de polymérisation à la surface des charbons actif suite à l'adsorption de l'oxygène dissous. Il est reconnu que les fonctions de surface basiques favorisent le couplage oxydant alors que les fonctions acides et les fonctions lactones ont tendance à le diminuer (Dąbrowski, et al., 2005). Le KIP1200 présente de nombreuses fonctions de surface comme l'ont reporté (Fallou, et al., 2016) par analyse de Boehm : fonction basiques (286 $m_{eq}$/L), acides (389 $m_{eq}$/L) et lactone (87 $m_{eq}$/L). Si ces différentes fonctions de surface sont déterminantes pour définir la part réversible et irréversible de l'adsorption pour la CIP, le fait qu'elles soient aussi diverses laisse penser que ces deux types d'adsorption sont possibles. Si les réactions ont lieu en surface du $TiO_2$ et que l'adsorption présente une part de réversibilité, alors on peut s'attendre à une diffusion d'une partie des molécules à la surface des fibres de charbon actif vers le catalyseur. D'autres auteurs ont suggéré que ce processus était possible si les molécules adsorbées sont suffisamment proches du $TiO_2$ (Yuan, et al., 2005), ce qui est le cas pour ce matériau composite.

*Tableau 40 : Détermination des produits de transformation aliphatiques pour les différents couplages et adsorbants*

| | $F^-$ | $HCOO^-$ | $C_2O_4^{2-}$ |
|---|---|---|---|
| Limite de détection (LD) (µs.min) | 0,007 | 0,13 | 0,22 |
| Limite de quantification (LQ) (µs.min) | 0,032 | 0,24 | 0,50 |
| | $[F^-]$ (mg.L$^{-1}$) | $[HCOO^-]$ (mg.L$^{-1}$) | $[C_2O_4^{2-}]$ (mg.L$^{-1}$) |
| ACF10 (adsorption/photolyse) | 0,48 | < LQ | < LQ et < LD |
| ACF10-$TiO_2$ (adsorption/photocatalyse) | 0,33 | 0,70 | < LQ et < LD |
| KIP1200 (adsorption/photolyse) | 0,08 | < LQ | < LQ et < LD |
| KIP1200-$TiO_2$ (adsorption/photocatalyse) | < LQ | < LQ | < LQ et < LD |

Pour le matériau ACF10-$TiO_2$, il reste de l'acide formique dans la solution en faible quantité (COT correspondant = 0,19 $mg_C$/L). En plus des 2 PTA, cet intermédiaire réactionnel contribue à la valeur non nulle du COT final. L'analyse met aussi en évidence la présence de fluorure en quantité non négligeable suggérant une minéralisation incomplète. A la fin de la phase d'adsorption, il restait en solution 2,9 mg/L de CIP. Or, en supposant que toute la CIP présente en solution ait été dégradée suite à l'irradiation, la quantité maximale de fluorures formés pourrait être estimée à 0,17 $mg_F$/L. La concentration obtenue après analyse est de l'ordre de 0,38 $mg_F$/L, ce qui correspond à plus du double sans compter la quantité adsorbée : on peut dans ce cas affirmer qu'une partie des molécules de CIP adsorbées sur le matériau composite ont bien été dégradées et la minéralisation pourrait avoir été plus avancée que pour le KIP1200-$TiO_2$. En ce qui concerne les réactions en phase adsorbée, des réactions en surface et une diffusion des molécules de CIP vers le catalyseur peuvent être envisagées.

### 2.2.5. Comparaison des deux matériaux composites

La synthèse des résultats précédents montre que les deux matériaux composites ont des comportements différents :

- **Pour le KIP1200-$TiO_2$ :** après la phase d'irradiation, les analyses de la solution n'ont pas permis de détecter en solution des PTA, des acides aliphatiques ou des fluorures. Pourtant l'activité photocatalytique du dépôt a été mise en évidence au chapitre 3. Même si l'analyse de la solution ne permet pas de le démontrer, on peut s'attendre à des réactions photocatalytiques à la surface du $TiO_2$. De plus, il est possible qu'une part de l'adsorption soit réversible et ainsi que les molécules puissent diffuser à la surface du matériau.
- Pour l'**ACF10-$TiO_2$ :** l'analyse de la phase liquide après irradiation a permis de montrer que des intermédiaires réactionnels sont formés. Le suivi du fluor a montré que des réactions de photocatalyse se produisent en phase adsorbée. Une partie des molécules en surface a donc bien été dégradée et un mécanisme de diffusion de la surface de la fibre vers le catalyseur pourrait être envisagé.

Des réactions en phase liquide et en phase adsorbée ont donc bien lieu. Toute la question porte maintenant sur les phénomènes qui entrent en jeu en phase adsorbée pendant l'irradiation. Les molécules de CIP et les intermédiaires situés sur la surface du $TiO_2$ sont dégradés mais la plus grande partie se situe en surface du charbon actif : est-ce que ces molécules diffusent vers le $TiO_2$ ou vers les parties irradiées de la fibre de charbon actif pour être dégradées par photocatalyse et photolyse respectivement ? Sont-elles adsorbées irréversiblement empêchant toute régénération ? L'analyse de la phase liquide ne nous a pas

permis de répondre à ces questions. Dans la suite de cette étude, les matériaux seront analysés par SAXS afin de tenter de comprendre ce qu'il se produit en surface et à l'intérieur des pores.

## 2.3. Analyses SAXS

Compte tenu de problèmes techniques ces dernières mois, il n'a pas été possible d'étudier le tissu l'ACF10-$TiO_2$. Dans la suite de ce travail, seul le KIP1200-$TiO_2$ a été analysé par SAXS.

### 2.3.1. Influence du dépôt de $TiO_2$ sur l'adsorption

Trois expériences ont été comparées à l'analyse SAXS du tissu KIP1200 seul (courbe rouge) : le tissu KIP1200 après 2 heures d'adsorption (20 mg.$L^{-1}$ de CIP, courbe bleu turquoise) ; le tissu de KIP1200-$TiO_2$ seul (courbe bleu foncé) et le tissu KIP1200-$TiO_2$ après 24 heures d'adsorption de 20mg.$L^{-1}$ de CIP (courbe vert foncé).

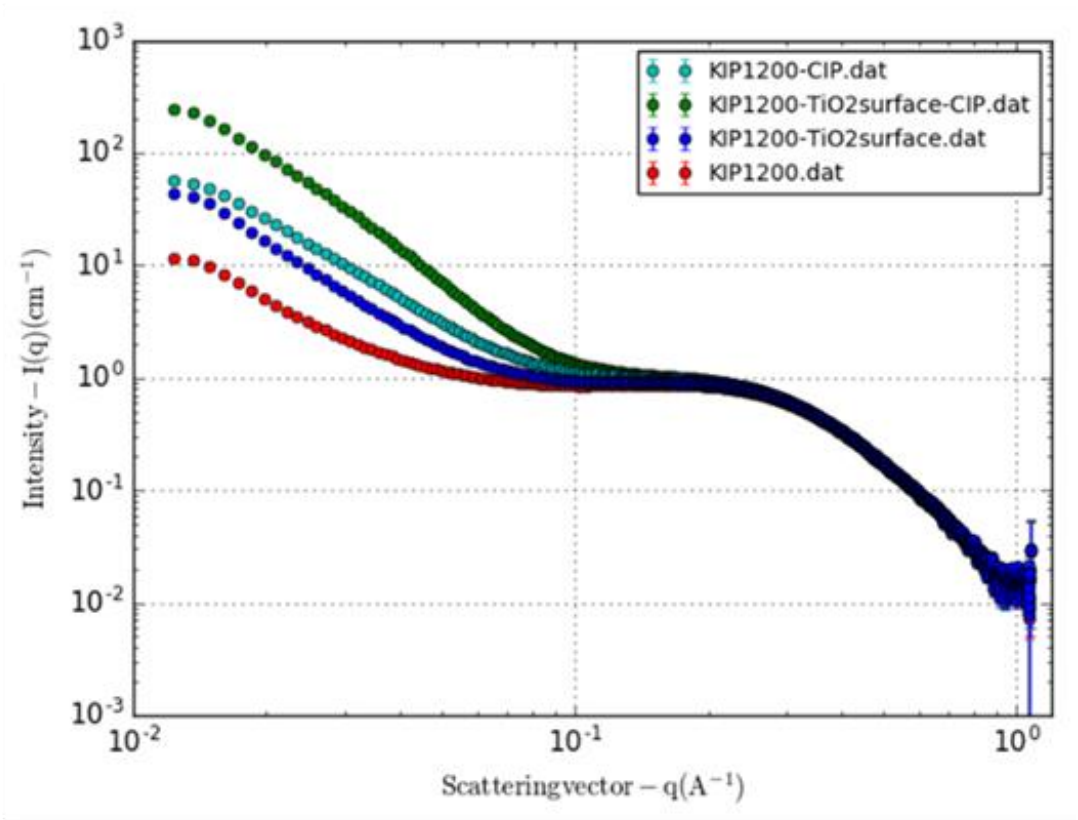



*Figure 58 : Courbes SAXS du KIP1200 suivant différentes configuration*

La Figure 58A représente la superposition des courbes SAXS obtenues dans les trois conditions décrites précédemment avec en rouge la courbe SAXS correspondant au tissu KIP1200 seul,

utilisé comme référence. La partie B de la figure 3 montre la superposition des données expérimentales et du modèle paramétrable décrit dans la partie 2. Le Tableau 41 résume l'ensemble des paramètres ajustables pour chacun des cas avec en gras, les valeurs des paramètres qui varient significativement.

*Tableau 41 : Paramètres de modélisation des courbes SAXS du KIP1200 suivant 3 configurations*

| Paramètres | KIP1200 | KIP1200 + CIP | KIP1200 + $TiO_2$ (dépôt) | KIP1200 + CIP + $TiO_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Echelle PwLw (A) | $3{,}52.10^{-5}$ | **$11{,}5.10^{-5}$** | **$2{,}63.10^{-5}$** | **$5{,}25.10^{-5}$** |
| Puissance (P) | 2,6 | 2,6 | 2,8 | **3,25** |
| Echelle de sphere (B) | 0,013 | 0,014 | 0,013 | 0,01 |
| Densité solvant $\rho_0$ ($10^{-6}$ Å$^{-2}$) | 0 | **2,3** | 0 | **2,42** |
| Densité échantillon $\rho_S$ ($10^{-6}$ Å$^{-2}$) | 15,3 | 15,3 | 15,3 | 15,3 |
| Distance entre pore d (nm) | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| Rayon de pore r (nm) | 0,35 | 0,35 | 0,35 | 0,35 |
| % fraction volumique φ | 93 | 93 | 93 | 93 |

On rappellera ici que comme montré dans le chapitre précédent, les molécules de CIP s'adsorbent principalement en surface, méso/macro pores de l'ACF et peu dans les micropores.

Le tissu avec dépôt de $TiO_2$ donne sensiblement le même comportement au niveau des courbes SAXS avec une augmentation significative du signal aux petits angles (donc de la surface) et une absence de changement aux niveaux des grands angles. La légère augmentation de la valeur de P avec un facteur d'échelle quasi constant montre que le $TiO_2$ se fixe uniquement en surface ou à l'intérieur des méso/macro pores, modifiant légèrement l'aspect de la surface en diminuant faiblement sa rugosité.

La dernière courbe SAXS (en vert foncé) de la série correspond à l'adsorption de la CIP sur le KIP1200-$TiO_2$ et correspond à la combinaison des deux autres courbes SAXS : on retrouve la contribution de la CIP à surface et une faible fraction dans les pores (augmentation du facteur d'échelle de la loi de puissance, et diminution du contraste $\Delta\rho$) mais aussi la contribution du $TiO_2$ à la surface. Le point remarquable est l'augmentation significative de P qui passe de 2,6 à 3,2 en présence des deux composés $TiO_2$ et CIP, modifiant significativement la rugosité de la surface de la fibre ou des macro/méso pores.

En conclusion de cette première étude, on peut remarquer que la CIP et le $TiO_2$ sont localisés à la surface des fibres ou des grands pores mais que très peu de matière rentre à l'intérieur des micropores qui constituent la plus grande partie du volume poreux pour le KIP1200 (94% du volume poreux). Les autres paramètres que sont le facteur d'échelle des sphères, le rayon,

la distance ou encore la fraction volumique ne varient pas dans les différentes conditions et que par conséquent la structure nanométrique du tissu n'est pas affectée par les différents traitements.

### 2.3.2. Influence du traitement aux UV :

La seconde série de mesures a été réalisée sur le tissu KIP1200-$TiO_2$ après 24 heures d'adsorption de CIP (20 mg/L), puis à 6h d'irradiation et enfin après une période de circulation même mélange réactionnel pendant 18h sans UV.

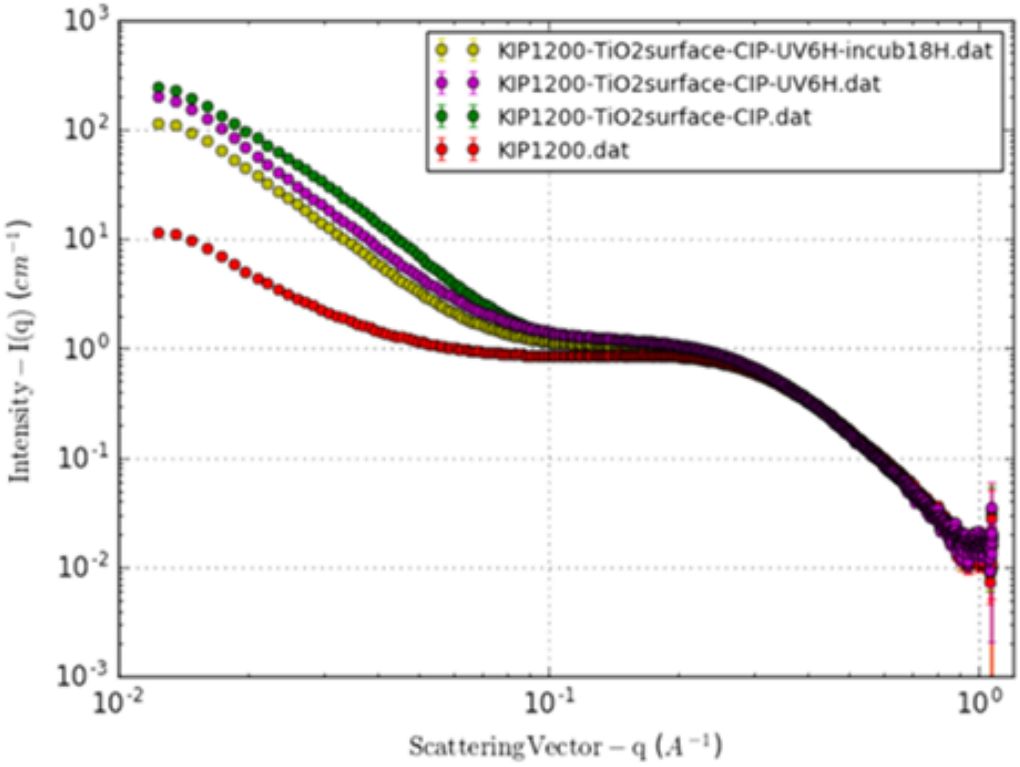



*Figure 59 : Comparaison des signaux au SAXS du KIP1200-$TiO_2$ avant et après traitement*

Comme précédemment, la Figure 59 regroupe les différentes courbes SAXS superposées en A, ainsi que les résultats des comparaisons entre modélisation et données expérimentales en B (cf Tableau 42 récapitulatif).

Le traitement aux UV du KIP1200-$TiO_2$ chargé en CIP donne une légère variation de signal SAXS aux petits angles avec une baisse minime du facteur d'échelle de la loi de puissance P et une légère diminution de la valeur de $\rho_0$. L'ensemble de ces résultats montre que l'action des UV élimine une faible partie des molécules à la surface des fibres et dans les pores. Suite aux 18h de circulation du mélange réactionnel sans UV, le signal aux petits angles diminue à nouveau sans changer d'aspect (faible diminution de P). Cette phase de 18H permet d'enlever une fraction supplémentaire des molécules adsorbées mais les deux actions successives ne

suffisent pas pour retrouver le signal d'origine de la fibre KIP1200-$TiO_2$. Au niveau des micropores, les changements ne sont pas significatifs mais on constate qu'une faible fraction de CIP est toujours adsorbée dans les micropores.

*Tableau 42 : Paramètres de modélisation des signaux de SAXS du KIP1200-$TiO_2$ avant et après traitement*

| Paramètres | KIP1200 | KIP1200-$TiO_2$ + CIP | KIP1200-$TiO_2$ + CIP + 6h UV | KIP1200-$TiO_2$ + CIP + 6h UV + 18h sans UV |
|---|---|---|---|---|
| Echelle PwLw (A) | $3{,}52.10^{-5}$ | $5{,}25.10^{-5}$ | $3{,}5.10^{-5}$ | $5{,}4.10^{-5}$ |
| Puissance (P) | 2,6 | 3,25 | 3,22 | 3,02 |
| Echelle de sphere (B) | 0,013 | 0,01 | 0,013 | 0,013 |
| Densité solvant $\rho_0$ ($10^{-6}$ Å$^{-2}$) | 0 | 2,42 | 1,57 | 1,2 |
| Densité échantillon $\rho_S$ ($10^{-6}$ Å$^{-2}$) | 15,3 | 15,3 | 15,3 | 15,3 |
| Distance entre pore d (nm) | 2,1 | 2,1 | 2,4 | 2,1 |
| Rayon de pore r (nm) | 0,35 | 0,35 | 0,37 | 0,35 |
| % fraction volumique φ | 93 | 93 | 93 | 93 |

### 2.3.3. Conclusion sur l'analyse SAXS du KIP1200-$TiO_2$

L'analyse SAXS a pu mettre en évidence des phénomènes à très petite échelle qui n'auraient pas été accessibles par une autre technique. Malgré le peu de fibres recouvertes par le $TiO_2$ et la très faible quantité de molécules adsorbées, cette technique a pu suivre l'évolution de la surface externe, des méso/macro pores d'une part et des micropores d'autre part. Grâce à l'analyse SAXS, les effets des traitements successifs subis par le KIP1200-$TiO_2$ (adsorption/irradiation/circulation du milieu réactionnel sans UV) ont donc pu être observés même s'ils sont minimes.

Comme pour le KIP1200 seul, les analyses SAXS montrent que les molécules sont principalement adsorbées sur la surface externe du matériau composite, dans les méso/macro pores, très peu le sont dans les micropores. Le couplage photocatalyse/adsorption a permis de régénérer partiellement la surface du matériau et ceci principalement au niveau de la surface externe et des pores de plus grande dimension. Ce résultat confirme donc que des réactions de photocatalyse et de photolyse ont bien lieu en phase adsorbée et qu'une partie des molécules retenues à la surface du charbon actif a diffusé vers le $TiO_2$. Pendant la dernière phase de circulation du milieu réactionnel sans irradiation UV, les molécules adsorbées ont continué à désorber mais en très faible quantité, ce qui explique qu'aucune molécule n'a pas

pu être détectée en solution. La diffusion à la surface du matériau composite est donc possible : une partie des molécules sont donc adsorbées réversiblement.

## Conclusion :

Cette étude a permis de mettre en évidence l'efficacité du procédé séquentiel adsorption/irradiation sous UV avec les deux matériaux composite ACF/$TiO_2$. Pour le KIP1200-$TiO_2$, le suivi de la phase liquide n'a pas permis de déterminer si l'efficacité du procédé séquentiel était le fruit d'une adsorption seule ou du couplage adsorption/photocatalyse (et photolyse) car aucune molécule n'a pu être quantifiée en solution. Par contre, plus d'informations ont pu être obtenues par l'analyse SAXS. Suite à la première phase d'adsorption, les molécules s'adsorbent principalement à la surface du matériau composite, dans les macro/méso pores, peu se retrouvent dans les micropores. Suite à l'irradiation, une partie de la CIP a été dégradée en phase adsorbée. Les autres molécules de CIP ont diffusé du charbon actif vers le catalyseur puisque l'épaisseur de matière en surface a diminué. La phase de circulation sans UV finale a permis de montrer que les molécules adsorbées pouvaient encore se désorber. Ces deux résultats montrent qu'une part de l'adsorption est réversible et qu'ainsi le mécanisme de diffusion attendu pour régénérer le matériau composite est possible. De plus, la part de photolyse a été estimée comme étant négligeable du fait que les résultats du SAXS ne montrent que très peu de différences (avant et après traitement). En ce qui concerne le second matériau (ACF10-$TiO_2$), la photocatalyse a bien lieu, la présence de fluor en plus grande quantité en phase liquide suggère que la minéralisation est plus complète que pour le KIP1200-$TiO_2$. Il n'a pas été possible d'analyser par le SAXS ce matériau mais on peut s'attendre à ce que le même mécanisme de diffusion/régénération ait lieu.

## Références

Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z. & Barczak, M., 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—A critical review. *Chemosphere,* 58(8), pp. 1049-1070.

El-Sheikh, A. H., Al-Degs, Y. S., Newman, A. P. & Lynch, D. E., 2007. Oxidized activated carbon as support for titanium dioxide in UV-assisted degradation of 3-chlorophenol. *Separation and Purification Technology,* 54(1), pp. 117-123.

Fallou, H. et al., 2016. Adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon fiber cloths – Modeling and extrapolation of adsorption isotherms at very low concentrations. *Journal of Environmental Management,* Volume 166, pp. 544-555.

Fu, P., Luan, Y. & Dai, X., 2004. Preparation of activated carbon fibers supported $TiO_2$ photocatalyst and evaluation of its photocatalytic reactivity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,* 221(1-2), pp. 81-88.

Ho, Y.-S. & McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry,* 34(5), pp. 451-465.

Huang, X. et al., 2020. Photocatalytic hydrogel layer supported on alkali modified straw fibers for ciprofloxacin removal from water. *Journal of Molecular Liquids,* Volume 317, p. 113961.

Li, S. & Hu, J., 2018. Transformation products formation of ciprofloxacin in UVA/LED and UVA/LED/$TiO_2$ systems: Impact of natural organic matter characteristics. *Water Research,* Volume 132, pp. 320-330.

Li, Y. et al., 2014. Controlled fabrication of ordered mesoporous titania/carbon fiber composites with high photoactivity: Synergistic relationship between surface adsorption and photocatalysis. *Chemical Engineering Journal,* Volume 243, pp. 108-116.

Nguyen, T. D. et al., 2019. Combination of La-$TiO_2$ and activated carbon fiber for degradation of toxic organic pollutants under the visible light. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* Volume 7, p. 103180.

Rudzinski, W. & Plazinski, W., 2006. Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A Theoretical Development of the Empirical Pseudo-First and Pseudo-Second Order Kinetic Rate Equations, Based on Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport. *The Journal of Physical Chemistry B,* 110(33), pp. 16514-16525.

Speight, J. G., 2018. Redox Transformations. In: *Reaction Mechanisms in Environmental Engineering.* s.l.:s.n.

Tan, X.-f.et al., 2016. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. *Bioresource Technology,* Volume 212, pp. 318-333.

Velasco, L. F., Parra, J. B. & Ania, C. O., 2010. Role of activated carbon features on the photocatalytic degradation of phenol. *Applied Surface Science,* 256(17), pp. 5254-5258.

Yuan, R., Zheng, J., Guan, R. & Zhao, Y., 2005. Surface characteristics and photocatalytic activity of $TiO_2$ loaded on activated carbon fibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* 254(1-3), pp. 131-136.

# CONCLUSION GENERALE

# Conclusion générale

Le but de ces travaux de thèse a été d'étudier les performances d'un procédé tertiaire couplant adsorption et photocatalyse pour éliminer les micropolluants présents dans les effluents de sortie de station d'épuration. L'état de l'art a permis de montrer la pertinence de ce choix puis de sélectionner les conditions de mise en œuvre de ce procédé. Pour ce procédé hybride, les adsorbants retenus ont été des fibres de charbon actif ; la technique de dépôt de $TiO_2$ choisie a été la technique MOCVD ; le revêtement a été effectué directement et durablement sur les ACF formant alors un matériau composite ; le mode de fonctionnement choisi a été le mode séquentiel avec une phase d'adsorption suivi d'une phase d'irradiation. Le mécanisme envisagé a donc été le suivant :

- Les molécules s'adsorbent à la surface de l'ACF support et du revêtement de $TiO_2$
- Sous irradiation, les molécules en solution et celles adsorbées sur le catalyseur sont dégradées
- Les molécules adsorbées à la surface de l'ACF diffusent jusqu'à la surface du catalyseur pour être dégradées par photocatalyse permettant ainsi la régénération *in situ* de l'adsorbant.

L'état de l'art a aussi permis d'identifier les différents types de micropolluants récalcitrants aux techniques de traitements de l'eau classiques. L'une des familles les plus présentes est celle des médicaments. La molécule cible sélectionnée pour cette étude a alors été la ciprofloxacine (CIP), antibiotique de la famille des fluoroquinolones présente systématiquement en sortie de stations d'épuration (entre 10 et 600 $ng.L^{-1}$).

Dans un premier temps, l'activité photocatalytique du revêtement de $TiO_2$ a été mise en évidence. Cette étude a été réalisée en utilisant un revêtement de $TiO_2$ de type colonnaire sur une plaque de verre et a été comparé à l'efficacité d'une poudre de $TiO_2$ commerciale de référence (P25). Avec le dépôt de $TiO_2$, la CIP est totalement éliminée par photocatalyse après 7 h d'irradiation alors que 1 h suffit pour le P25. Les cinétiques de réaction ont été modélisées

par le modèle de Langmuir-Hinshelwood avec des constantes cinétiques de 0,343 $mg.L^{-1}.min^{-1}$ pour le dépôt et de 1,961 $mg.L^{-1}.min^{-1}$ avec le P25. L'adéquation de ce modèle montre que la réaction se fait principalement en phase adsorbée. Une grande partie des produits de transformation (PTs) aromatiques et aliphatiques (acide oxalique et acide formique) ont pu être suivis. Pour la réaction de photocatalyse avec le dépôt de $TiO_2$, moins de PTs ont été identifiés que pour la réaction de photolyse ou de photocatalyse avec le P25 : un chemin réactionnel préférentiel d'oxydation a ainsi été mis en évidence. Le suivi du COT a montré un taux de minéralisation supérieur à celui du P25 : il est de 68% pour le revêtement contre 61% avec le P25. Enfin, la plaque avec dépôt a été utilisée plusieurs fois sans altération de ses performances montrant ainsi sa durabilité dans le temps.

La seconde partie de cette thèse concerne la sélection des fibres de charbon actif support. Quatre ACF commerciaux (ACF10, ACF15, ACF20 et KIP1200) ont été sélectionnées pour cette étude. Peu de différences a été observé d'un point de vue macroscopique à l'exception d'un tissage des fibres plus serré pour l'ACF10 que les autres ACF. Ces adsorbants différents principalement par leurs surfaces BET : ACF20 (2010 $m^2/g$) > KIP1200 > ACF15 > ACF10 (930 $m^2/g$). Par contre, la distribution en taille de pores reste assez uniforme dans une gamme entre 0,5 et 2 nm. Les propriétés physiques et mécaniques de ces ACF ont été comparées : le KIP1200 s'est avéré être le plus élastique et l'ACF le plus résistant. Suite à un traitement thermique dans les mêmes conditions que la réalisation d'un dépôt de $TiO_2$, les propriétés mécaniques ont été faiblement impactées. Ainsi l'ACF10 et le KIP1200 ont été présélectionnés pour le reste de l'étude en raison de leurs différences en termes de propriétés texturales et mécaniques. Ce choix a ensuite été validé par des études cinétiques d'adsorption : alors que le KIP1200 permet l'adsorption totale et rapide de la CIP, les cinétiques sont beaucoup plus lentes pour l'ACF10. L'étude d'adsorption a permis également de fixer les conditions opératoires pour le couplage des deux procédés soit : R = 0,33 pour la taille de l'adsorbant et une solution initiale de 20 $mg.L^{-1}$ en CIP. Dans ces conditions, 2 h suffisent pour adsorber totalement la CIP avec le KIP1200 alors qu'il faut 3 semaines avec l'ACF10. Les deux ACF ont ensuite été analysés après adsorption. Les surfaces BET et les distributions en taille de pores n'ont pas été modifiées de manière significative. En revanche, les analyses SAXS ont permis de montrer que les molécules de CIP s'adsorbaient majoritairement en surface des ACF et dans les pores de plus grande dimension (méso/macro pores) : moins de 10% des molécules sont adsorbées dans les micropores.

La dernière partie de la thèse concerne l'étude des matériaux composites obtenus par dépôt de $TiO_2$ sur ces ACF sélectionnées : ACF10-$TiO_2$ et KIP1200-$TiO_2$. Un procédé séquentiel adsorption/irradiation sous UV a été mis en place. Pour le KIP1200-$TiO_2$, la CIP a été totalement adsorbée pendant la phase d'adsorption. Pendant la phase d'irradiation, le suivi de la phase liquide n'a permis de détecter aucun produit de transformation. Par cette approche, il n'a pas été possible de savoir si une réaction de photocatalyse et/ou de photolyse avaient lieu. L'analyse SAXS a permis de répondre en partie à ces interrogations. Suite à l'étape d'irradiation, l'épaisseur de la masse de matière en surface a diminué : une partie de la CIP a donc bien été éliminée. Sans UV, le milieu réactionnel a ensuite circulé dans le réacteur pendant 18 h. L'analyse SAXS a mis en évidence une diminution supplémentaire de la quantité de matière en surface et donc un phénomène de désorption. En ce qui concerne le matériau composite avec l'ACF10, l'analyse du liquide a permis de mettre en évidence l'activité photocatalytique du matériau. Par un bilan matière sur le fluor, cette étude a montré que des réactions de photocatalyse avaient bien lieu en phase adsorbée.

# PERSPECTIVES

# Perspectives

Ces travaux ont permis le déblocage de certains verrous concernant la compréhension des phénomènes mis en jeu dans les procédés photocatalytiques avec des matériaux composite ACF-$TiO_2$. Les questions au cœur de cette étude concernaient la pertinence du choix de fibres de charbon actif comme support ainsi que celle d'une mise en œuvre en mode séquentiel. Pour y répondre, l'effet de régénération in situ du matériau devait être mis en évidence : cette étude a atteint cet objectif en s'appuyant particulièrement sur des analyses SAXS. La puissance de cette technique analytique appliquée au Génie des Procédés a ainsi été démontrée tout au long de cette étude. La suite directe de ces travaux pourrait d'abord être la recherche des conditions de régénération optimale de ces matériaux composite en s'appuyant toujours sur cet outil. On peut ensuite imaginer des études dans des domaines de concentrations plus réalistes, des eaux réelles, avec des séquençages différents … Ces travaux de thèse avaient surtout pour objectif de mettre en place et valider les différents outils sur lesquels nous souhaitions nous reposer pour analyser ces systèmes complexes (analyses du liquide et analyses du solide) ; la prochaine étape de ce travail concernera donc le fonctionnement en continu : influence de la concentration, du temps de séjour, de l'irradiance …

Le dépôt de $TiO_2$ utilisé dans ces travaux est actif pour des longueurs d'onde inférieures à 365 nm grâce à des lampes UV ou des LEDs. Afin de répondre à des demandes plus industrielles (moins couteuses) et dans un contexte de développement durable, il serait judicieux d'étudier des catalyseurs qui fonctionnent avec le spectre solaire. En utilisant un catalyseur réactif dans le visible, il sera alors possible d'utiliser directement la lumière du soleil, abaissant considérablement le coût énergétique du procédé. Une solution serait alors de doper le $TiO_2$ permettant ainsi de diminuer la bande interdite pour qu'il soit réactif dans le visible.

Le travail effectué pendant cette thèse est un travail essentiellement expérimental, il serait intéressant de la compléter par une modélisation des différents phénomènes. Dans l'optique de vouloir passer d'un mode discontinu à un mode continu, une modélisation complète est alors nécessaire afin de pouvoir optimiser le procédé final. Cela commence par une modélisation de l'hydrodynamique dans le réacteur. Des outils existent comme Fluent ou COMSOL Multiphysics pour permettre de modéliser les écoulements. Cela permettra de visualiser le mélange et de faire varier des paramètres comme le débit afin d'optimiser l'hydrodynamique du système. L'hydrodynamique connue, il sera alors possible de modéliser l'irradiation par un modèle prenant en compte le transfert radiatif. Cela permettra d'établir une cartographie de l'irradiation dans le réacteur et ainsi régler les paramètres (distance

réacteur/source lumineuse ; puissance et irradiance de la source lumineuse…). Enfin lorsque toutes ces simulations seront établies, alors l'établissement de la modélisation complète des cinétiques résultantes pourra alors être réalisé.

Ces travaux ont mis en avant les potentialités du SAXS pour le suivi des phénomènes d'adsorption ou tout autre phénomène se produisant dans les solides à l'échelle micrométrique. Il a été démontré qu'une part des molécules de CIP adsorbée pouvait être désorbée. Cette part de réversibilité est donc présente mais en quelle proportion ? Il serait alors judicieux d'étudier la réversibilité et l'irréversibilité de l'adsorption et ceci pour tout type de matériau et de molécule. De la même manière un suivi en temps réel des cinétiques d'adsorption permettra d'en apprendre davantage sur les phénomènes d'adsorption des ACF.

Enfin, l'état de l'art a montré que les microréacteurs permettent d'obtenir des performances bien au-delà de tout autre type de réacteur. Par contre, à plus grande échelle, ces réacteurs intensifiés ne sont pas viables car ils ne peuvent pas traiter des flux élevés. Les microréacteurs ne sont pas pour autant sans intérêt. Ces réacteurs fonctionnent dans des conditions idéales sans limitation de transfert de photons et dans des conditions d'hydrodynamique maitrisée (réacteur piston) : ils peuvent ainsi constituer un outil fiable pour déterminer des constantes cinétiques intrinsèques des réactions photocatalytiques. Grace à cet outil, il pourrait par exemple être possible de montrer l'influence de la structure du revêtement sur la cinétique de réaction (dépôt colonnaire ou dépôt compact). Cette étude pourrait être faite avec la CIP étant donné que l'ensemble des produits de transformation ont été identifiés.

# ANNEXES

# Annexes

*Tableau 43 : Classement des différents micropolluants suivant leurs toxicités (Briand, et al., 2018) (HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques ; PCB : Polychlorobiphényles ; PBDE : Ethers de biphényles polybromés, ou polybromodiphényléther)*

| Famille / Sous-famille | Types de toxicité |
|---|---|
| HAP | Cancérogènes (surtout benzo[a]pyrène), effets perturbateurs endocriniens suspectés. |
| PCB | Perturbateurs endocriniens et cancérogènes. |
| PBDE | Troubles du développement, effets sur le foie et la thyroïde (études expérimentales sur des animaux), effets sur l'Homme mal connus. |
| Solvants chlorés | Intoxications, effets neurologiques et/ou cancérogènes sur le foie et le sang. |
| Solvants benzéniques | Grande toxicité pour les cellules sanguines et moelle osseuse, cancérogènes (surtout le benzène). |
| Chloroalcanes | Cancérogènes. |
| Chlorophénols | Toxiques pour les organismes aquatiques.<br>Irritations (peau et muqueuses), atteintes aux appareils digestif et respiratoire, au système nerveux, effets sur le cœur, le foie, le rein (intoxications accidentelles dans le cadre professionnel). |
| Chloroanilines | Très toxiques pour les organismes aquatiques.<br>Toxiques pour l'Homme : atteintes respiratoires, méthémoglobinémie. |
| Alkylphénols | Potentiels perturbateurs endocriniens (miment l'action des œstrogènes). |
| Phtalates | Toxicité directe faible pour l'écosystème aquatique (faible solubilité dans l'eau).<br>Effets perturbateurs observés sur des poissons, cancérogène (DEHP). |
| Bisphénol A | Potentiel perturbateur endocrinien sur la faune aquatique et sur l'Homme. |
| MTBE (méthyl-tert-butyl éther) | Atteintes aux systèmes nerveux, respiratoire et digestif de la souris, effets sur l'Homme mal connus. |
| Pesticides | Cancérogènes (leucémie, gliome), effets immunitaires, neurologiques ou troubles de la reproduction, réactions allergiques (selon le mode de pénétration dans l'organisme). |
| Biocides | Forte suspicion de cancérogénicité (formol), d'allergies ou d'effets perturbateurs endocriniens. |
| Produits pharmaceutiques | Eventuels effets à long terme, en cas de synergie notamment. |

*Tableau 44 : Normes de rejets globaux (Arrêté du 2 février 1998 – Articles 31 à 35 mis à jour le 24 août 2017 article 1)*

| Rejets | Normes |
|---|---|
| Matière en suspension (MES) | <100 mg/L si flux journalier < 15 kg/j (sinon < 35 mg/L) |
| Demande chimique en oxygène | <300 mg/L si flux journalier < 100 kg/j (sinon < 125 mg/L) |
| Demande biochimique en oxygène | <100 mg/L si flux journalier < 30 kg/j (sinon < 30 mg/L) |
| Azote total | Concentration moyenne de 30 mg/L pour des flux journaliers > 50 kg/J |
| Phosphore total | Concentration moyenne de 10 mg/L pour des flux journaliers > 15 kg/J |

*Tableau 45 : Normes de rejets de grandes catégories de micropolluants (Arrêté du 2 février 1998 – Articles 31 à 35 mis à jour le 24 août 2017 article 1)*

| | N° CAS | Code SANDRE* | Valeur limite de concentration | Seuil de flux |
|---|---|---|---|---|
| Indice phénols | 108-95-2 | 1440 | 0,3 $mg.L^{-1}$ | > 3 $g.j^{-1}$ |
| Indice cyanures totaux | 57-12-5 | 1390 | 0,1 $mg.L^{-1}$ | > 1 $g.j^{-1}$ |
| Chrome hexavalent et composés (en $Cr^{6+}$) | 18540-29-9 | 1371 | 50 $\mu g.L^{-1}$ | > 1 $g.j^{-1}$ |
| Plomb et ses composés (en Pb) | 7439-92-1 | 1382 | 0,1 $mg.L^{-1}$ | > 5 $g.L^{-1}$ |
| Cuivre et ses composés (en Cu) | 7440-50-8 | 1392 | 0,150 $mg.L^{-1}$ | 5 |
| Chrome et ses composés (en Cr) | 7440-47-3 | 1389 | 0,1 $mg.L^{-1}$ | 5 |
| Nickel et ses composés (en Ni) | 7440-02-0 | 1386 | 0,2 $mg.L^{-1}$ | 5 |
| Zinc et ses composés (en Zn) | 7440-66-6 | 1383 | 0,8 $mg.L^{-1}$ | 20 |
| Manganèse et composés (en Mn) | 7439-96-5 | 1394 | 1 $mg.L^{-1}$ | 10 |
| Etain et ses composés (en Sn) | 7440-31-5 | 1380 | 3 mg.L-1 | 20 |
| Fer, aluminium et composés (en Fe et Al) | - | 7714 | 5 mg.L-1 | 20 |
| Composés organiques halogénés ou halogènes des composés organiques absorbables | - | - | 1 mg.L-1 | 30 |
| Hydrocarbures totaux | - | 7009 | 10 mg.L-1 | 100 |
| Ion fluorure (en $F^-$) | 16984-48-8 | 7073 | 15 mg.L-1 | 150 |

* SANDRE : Service d'administration nationale des données et référentiels sur l'eau

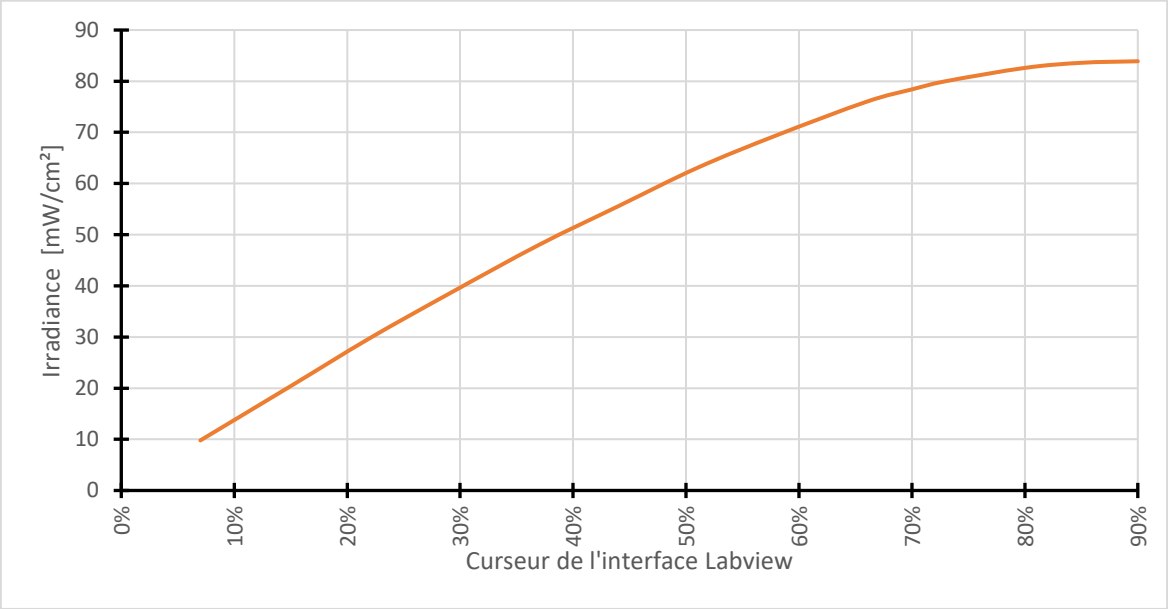



*Figure 60 : Profil d'irradiance en fonction de la puissance fixée via l'interface Labview lorsque le photo-réacteur est placé à 2cm du panneau de LEDs*

*Tableau 46 : Différents modèles pour les isothermes d'adsorption*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Un paramètre | Henry | - | $q_e = K_{HE} C_e$ | Modèle très simpliste en assumant que la pression partielle du gaz adsorbé est proportionnelle à la quantité adsorbée en surface. Modèle pouvant être représentatif pour de faibles concentrations où les adsorbats sont isolés de leurs voisins les plus proches | (Fost & Aly, 1986) (Ruthven D.M., 1984) |
| Deux paramètres | Langmuir | $q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$ | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{b q_m}$ <br> $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b C_e}$ | Ce modèle repose sur la théorie de Langmuir assumant que les taux d'adsorption et de désorption sont égaux. C'est un modèle empirique représentatif d'une adsorption monocouche. Les énergies d'activation de sorption ainsi que les enthalpies sont considérées constantes pour chaque adsorbat. Enfin l'ensemble des sites sont supposés avoir la même affinité avec les adsorbats. | (Langmuir, 1916; Parker & Garth, 1995; Kundu & Gupta, 2006) |
| | Freundlich | $q_e = K_F C_e^n$ | $\log(q_e) = \log(K_F) + n log(C_e)$ | Modèle caractéristique d'une adsorption réversible et non linéaire. Une adsorption multicouche est donc possible. Les chaleurs d'adsorption ainsi que les affinités adsorbant/adsorbat ne sont pas forcément identiques pour l'ensemble des sites. Le facteur n indique si l'adsorption est favorable ou non (n<1 = adsorption favorable). | (Do, 1998; Freundlich, 1926; Zeldowitsch, 1934) |
| | Dubinin-Radushkevich | $q_e = q_s e^{-K_\varepsilon{}^2}$ | $\ln(q_e) = q_s - K_\varepsilon{}^2$ | Modèle utilisé pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution Gaussienne de l'énergie sur des surfaces hétérogènes. Utilisation majeure pour l'adsorption de vapeur et gaz avec des adsorbants microporeux. | (Dubinin, 1969; Çelebi, et al., 2007) |
| | Temkin | $q_e = \frac{RT}{b_T} lnA_T C_e$ | $q_e = \frac{RT}{b_T} lnA_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) lnC_e$ | Modèle empirique de chimisorption prenant en compte les interactions entre adsorbant et adsorbat dans lequel il ignore les valeurs extrêmement faibles et grandes de concentrations. Il assume également la chaleur d'adsorption est fonction de la température. | (Aharoni & Ungarish, 1977; Shahbeig, et al., 2013) |
| | Flory-Huggins | $\frac{\theta}{C_0} = K_{FH}(1-\theta)^{n_{FH}}$ | $\log\left(\frac{\theta}{C_0}\right) = logK_{FH} + n_{FH}\log(1-\theta)$ | Un modèle mathématique simple mais puissant pour les mélanges de polymères. Ce modèle d'adsorption isotherme tient compte de la nature de la surface et de degré de couverture de l'adsorbat sur l'adsorbant. | (Horsfall Jnr & Spiff, 2005) |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Deux paramètres | Halsey | $q_e = e^{\left[lnK_H - \frac{lnC_e}{n_H}\right]}$ | $\ln q_e = \left(\frac{1}{n_H}\right) lnK_H - \left(\frac{1}{n_H}\right) lnC_e$ | Cette isotherme d'adsorption évalue l'adsorption multicouche et décrit sa condensation à une distance relativement importante de la surface. De la même façon que le modèle isotherme de Freundlich, le modèle de Halsey convient à l'adsorption multicouche ainsi qu'à l'adsorption hétérogène dans lesquelles la chaleur d'adsorption est répartie de manière non uniforme | (Gholitabar & Tehermansouri, 2017) |
| | Jovanovich | $q_e = q_m(1 - e^{K_J C_e})$ | $ln\, q_e = ln\, q_m - K_J C_e$ | Ce modèle repose sur les mêmes hypothèses que celui de Langmuir en ajoutant la possibilité de contact mécanique entre les molécules adsorbées et désorbées ainsi qu'une saturation plus lente. Ce modèle est peu utilisé pour les physisorptions, mais très utilisé pour les adsorptions mobiles et multicouches. Représentative pour les fortes concentrations mais équivalente au modèle de Henry pour les faibles concentrations. | (Saadi, et al., 2015) |
| Trois paramètres | Redlich | $q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^g}$ | $\ln\left(\frac{K_R C_E}{q_e} - 1\right) = g ln(C_E) + \ln(\alpha_R)$ | C'est un modèle hybride entre les modèles de Freundlich et Langmuir. Le mécanisme d'adsorption est donc multicouche. Il peut être appliqué à des systèmes homogène et hétérogène. Il dépend linéairement de la concentration pouvant ainsi représenter des équilibres d'adsorption sur un large éventail de concentrations. | (Prasad & Srivastava, 2009; Foo & Hameed, 2010) |
| | Toth | $q_e = \frac{K_T C_e}{(\alpha_T + C_e)^{\frac{1}{t}}}$ | $\ln\left(\frac{q_e}{K_T}\right) = \ln(C_e) - \frac{1}{t}\ln(\alpha_T + C_e)$ | Ce modèle isotherme est une forme empirique modifiée du modèle de Langmuir visant à réduire l'erreur entre les valeurs expérimentales et prédites. Il est principalement utilisé pour décrire les systèmes hétérogènes et il est satisfaisant pour les fortes et faibles concentrations. La distribution des énergies d'adsorption suit un modèle asymétrique quasi-gaussien dont la plupart des sites ont une énergie d'adsorption inférieur à la valeur maximale. | (Ho, et al., 2002) |
| | Slips | $q_e = \frac{K_S C_e^\beta S}{1 + \alpha_S C_e^\beta S}$ | $\beta_S \ln(C_e) = -\ln\left(\frac{K_S}{q_e}\right) + \ln(\alpha_S)$ | Également un modèle hybride entre les modèles de Freundlich et Langmuir. Il est capable de prévoir l'hétérogénéité des systèmes d'adsorption ainsi que de contourner les limitations liées à l'augmentation des concentrations de l'adsorbat du modèle de Freundlich. Il ne prend cependant pas en compte les interactions adsorbat/adsorbat. | (Saadi, et al., 2015) |

## Fiche fournisseur P25-Degussa

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA
Website: www.sigmaaldrich.com
Email USA: techserv@sial.com
Outside USA: eurtechserv@sial.com

# Certificate of Analysis

Product Name:
Titanium(IV) oxide - nanopowder, 21 nm primary particle size (TEM), ≥99.5% trace metals basis

| | |
|---|---|
| **Product Number:** | **718467** |
| **Batch Number:** | **MKCL7773** |
| Brand: | ALDRICH |
| CAS Number: | 13463-67-7 |
| Formula Weight: | 79.87 g/mol |
| Quality Release Date: | 23 JAN 2020 |

$TiO_2$

| Test | Specification | Result |
|---|---|---|
| Appearance (Color) | White | White |
| Appearance (Form) | Powder | Powder |
| Loss on Drying<br>Specification: Report Only | – | 1.24 % |
| Surface Area | 35 - 65 m2/g | 50 m2/g |
| pH | 3.5 - 4.5 | 3.6 |
| HCl Content | ≤ 0.30 % | 0.07 % |
| ICP Major Analysis<br>Confirms Ti Component | Confirmed | Conforms |
| Purity<br>> = 99.5% Based On Trace Metals Analysis | Meets Requirements | Meets Requirements |
| Trace Metal Analysis | ≤ 5000.0 ppm | 6.9 ppm |
| Sodium (Na) | | 6.9 ppm |

Michael Grady, Manager
Quality Control
Milwaukee, WI US

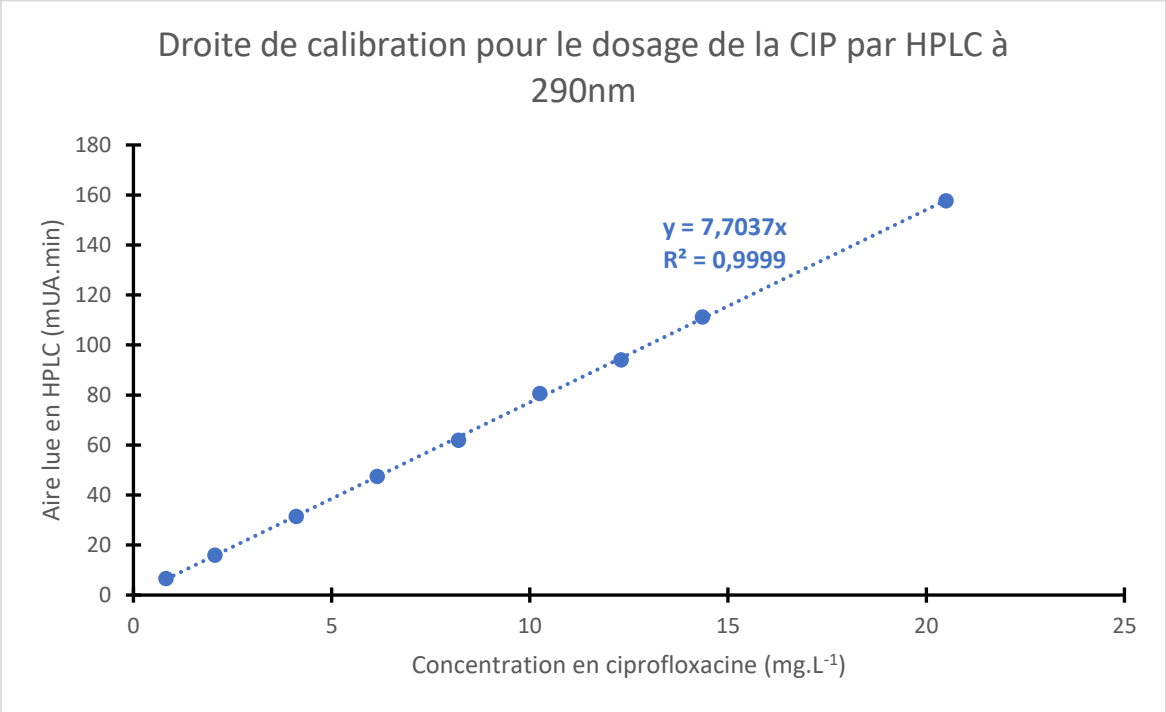



*Figure 61 : Courbe de calibration pour le suivi de la concentration en ciprofloxacine avec présence de produits de transformations*

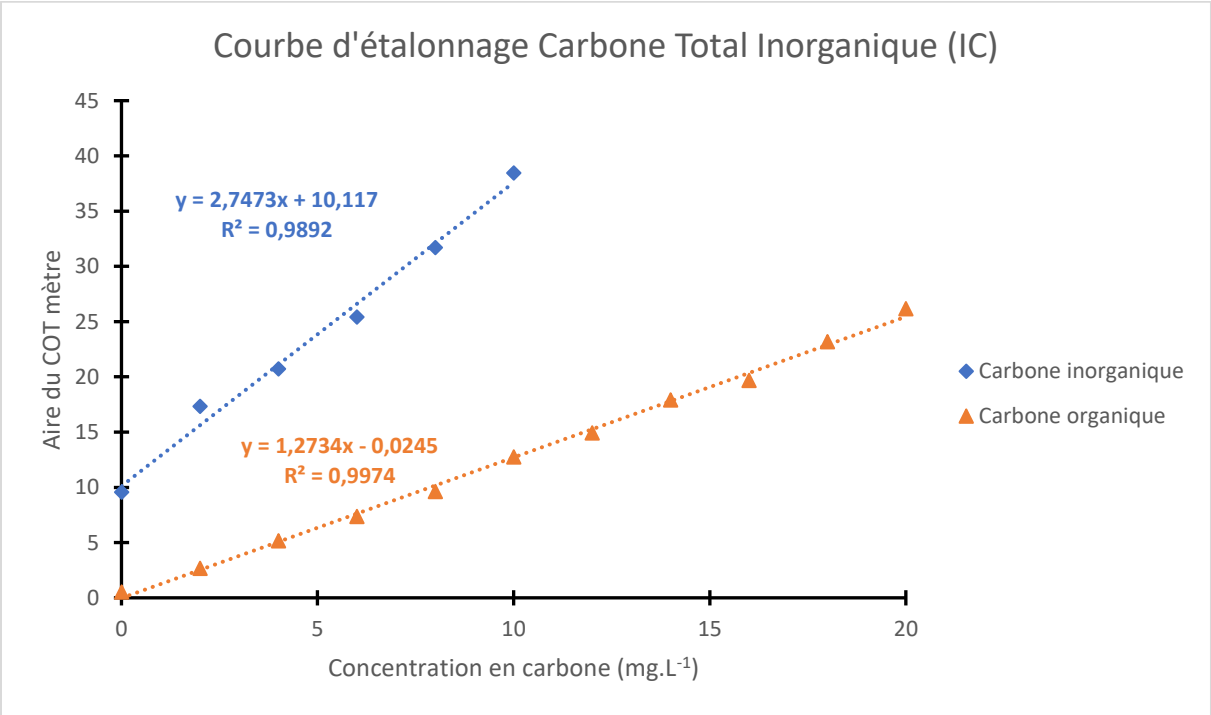



*Figure 62 : Droites de calibration pour la détermination du carbone organique et inorganique*

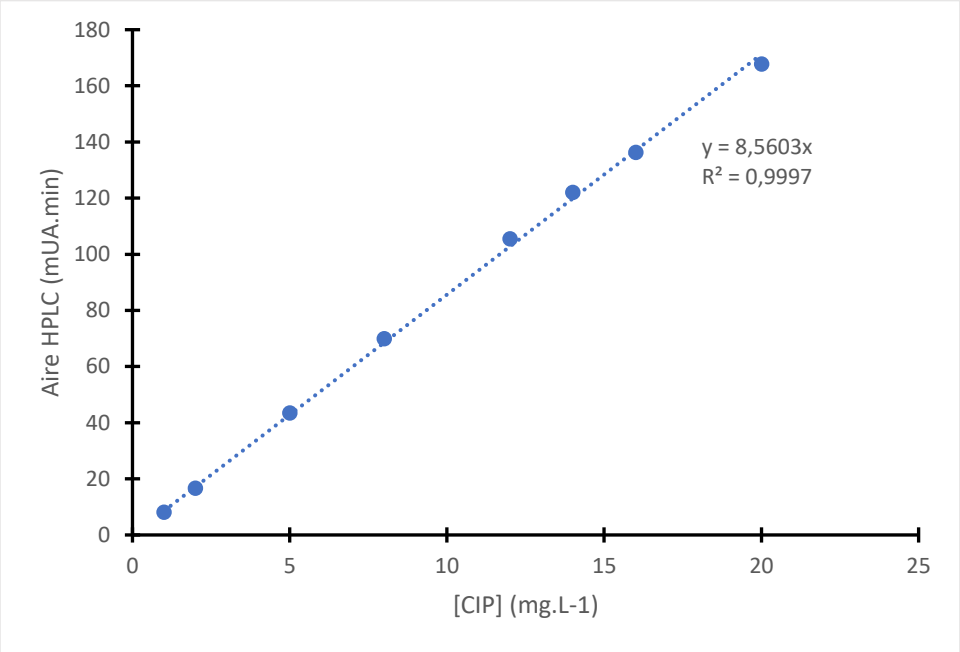
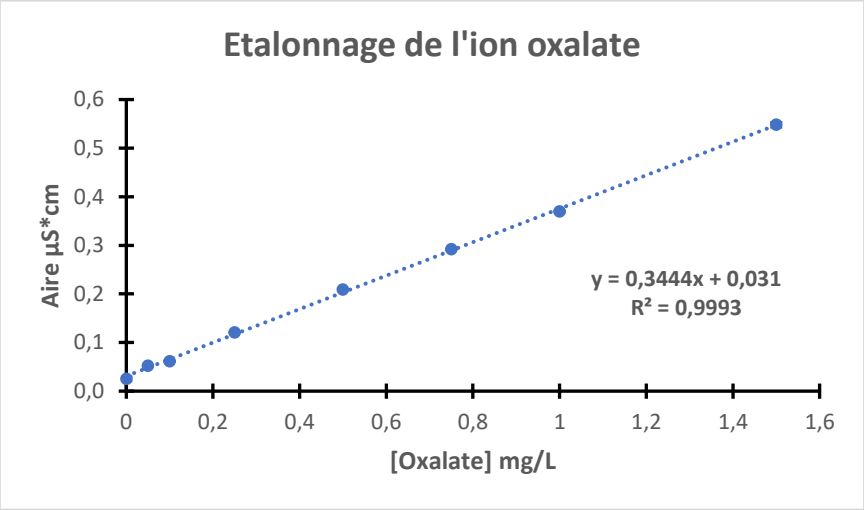
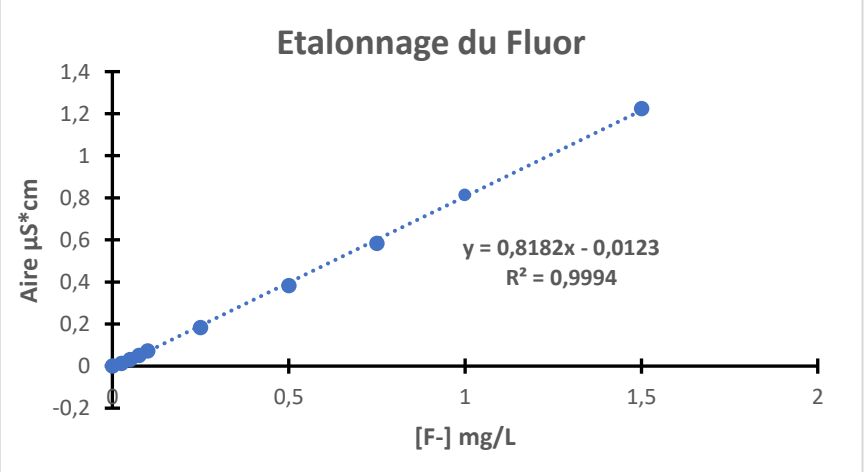



*Figure 63 : Droite d'étalonnage pour la quantification de la ciprofloxacine par HPLC-UV seule*

*Tableau 47 : Comparaison des cinétiques d'adsorption de la CIP dans un flacon et le photo-réacteur*

| | | Pseudo-second-ordre | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $q_{eq}$ (mg/g) | $k_2'$ ($g.mg^{-1}.min^{-1}$) | $r^2$ |
| KIP1200 | Flacon | 22,83 | 0,0012 | 0,9897 |
| | Réacteur | 18,76 | 0,00082 | 0,9993 |
| ACF10 | Flacon | 9,28 | **0,00067** | 0,9991 |
| | Réacteur | 8,50 | 0,00015 | 0,999 |



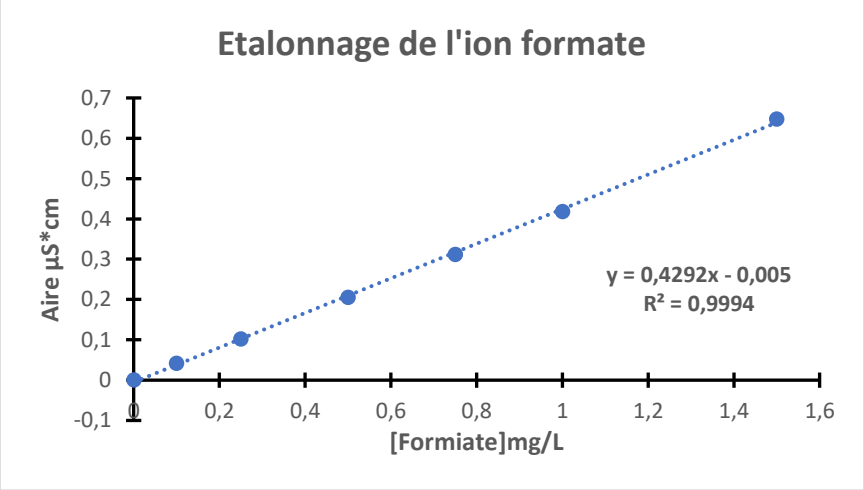




*Figure 64 : Courbes d'étalonnage en chromatographie ionique des ions $F^-$, formiate et oxalate*

# *Programme de modélisation via MATLAB©*

## Programme de modélisation

```
clearvars
clear all
global data

data=Telechargement_data();

 K_ini=100;
 kapp_ini=100;

Param_ini(1)=K_ini;
Param_ini(2)=kapp_ini;

lb=[0,0];
ub=[100,100];

options1=saoptimset('simulannealbnd');
options1.TolFun=1e-9;
options2=optimoptions(@lsqnonlin,'Algorithm','levenberg-marquardt');

for i=1:5
[Param_opti1,residu1,exitflag,Erreur1]=simulannealbnd(@Calc_Err,Param_ini,l
b,ub,options1);
Param_ini=Param_opti1;
end
[Param_opti,residu2]=lsqnonlin(@Calc_Err,Param_opti1,[],[],options2);

K=Param_opti(1);
kapp=Param_opti(2);

C0=data.C_20ppm.J_20ppm_3(1,2);
tf=data.C_20ppm.J_20ppm_1(end,1);

[C_mod,t_mod]=Cinetique(C0,tf,K,kapp);
```

```
subplot(1,3,1);
plot(t_mod,C_mod,...
    data.C_20ppm.J_20ppm_1(:,1),data.C_20ppm.J_20ppm_1(:,2),'*')

subplot(1,3,2);
plot(t_mod,C_mod,...
    data.C_20ppm.J_20ppm_2(:,1),data.C_20ppm.J_20ppm_2(:,2),'*')

subplot(1,3,3);
plot(t_mod,C_mod,...
    data.C_20ppm.J_20ppm_3(:,1),data.C_20ppm.J_20ppm_3(:,2),'*')
```

**Programme-fonction de la loi cinétique :**

```
function [C_mod,t_mod] = Cinetique(C0,tf,K,kapp)
N=80000;
dt=tf/N;

C_mod=zeros(N,1);
t_mod=zeros(N,1);
for i=1:N+1
    if i==1
        C_mod(i)=C0;
    else
    dC_dt=(-kapp*C_mod(i-1)/(1+K*C_mod(i-1)));
    dC=dC_dt*dt;
    C_mod(i)=C_mod(i-1)+dC;
    t_mod(i)=t_mod(i-1)+dt;
    end
end
end
```

**Programme-fonction du calcul d'erreur :**

```
function Erreur1 = Calc_Err(Param)
global data
K=Param(1);
kapp=Param(2);

C0=data.C_20ppm.J_20ppm_3(1,2);
tf=data.C_20ppm.J_20ppm_1(end,1);

[C_mod,t_mod]=Cinetique(C0,tf,K,kapp);

n=size(t_mod,1);
for i=1:size(data.C_20ppm.J_20ppm_1,1)
t_exp(i)=data.C_20ppm.J_20ppm_1(i,1);

C_exp(i,1)=data.C_20ppm.J_20ppm_1(i,2);
C_exp(i,2)=data.C_20ppm.J_20ppm_2(i,2);
C_exp(i,3)=data.C_20ppm.J_20ppm_3(i,2);

end

Erreur1=zeros(size(C_exp,2),1);

k=1;
for i=1:n
    if t_mod(i)>=t_exp(k)*0.999
        if t_mod(i)<=t_exp(k)*1.001
        Erreur1(k)=((C_mod(i)-C_exp(k,1))^2+(C_mod(i)-
C_exp(k,2))^2+(C_mod(i)-C_exp(k,3))^2)^2;
        k=k+1;
        if k>size(t_exp,2)
            break
        end
        end
    end
end
Erreur1=sum(Erreur1);
End
```

**Programme-fonction téléchargement des données :**

```
function [ data ] = Telechargement_data()
load('Data/20ppm/100ppm_1.mat')
data.C_20ppm.J_20ppm_1=unnamed';
clear unnamed

load('Data/20ppm/100ppm_2.mat')
data.C_20ppm.J_20ppm_2=unnamed';
clear unnamed

load('Data/20ppm/100ppm_2.mat')
data.C_20ppm.J_20ppm_3=unnamed';
clear unnamed

end
```

# Thèse de Thibaut TRIQUET

Aujourd'hui, la présence de molécules toxiques dans les cours d'eau et le sous-sol entraîne des conséquences néfastes pour l'environnement. En effet, même à faible concentration, les expositions à long terme et les effets de mélange impliquent des risques pour la santé humaine. La persistance de ces polluants peut s'expliquer par l'inefficacité des méthodes conventionnelles de traitement des eaux industrielles. Les traitements biologiques classiques n'éliminent pas ces molécules, un traitement tertiaire final est donc nécessaire. Actuellement, les procédés d'oxydation avancée (photocatalyse, ozonation, Fenton $H_2O_2/Fe^{2+}$, $O_3$/UV ou $O_3/H_2O_2$…) suscitent un grand intérêt. Parmi ces techniques, la photocatalyse consiste à utiliser un photocatalyseur sous irradiation UV pour oxyder les polluants présents dans l'eau. La plupart des études ont été réalisées avec de la poudre de $TiO_2$, mais son principal inconvénient est le coût élevé de la filtration finale. Pour éviter cette opération, le catalyseur peut être déposé sur un matériau tel que le verre, le métal, les adsorbants... Un adsorbant tel que le charbon actif (CA) semble être un bon candidat pour ce procédé. En effet, le polluant peut être éliminé de l'eau, concentré à proximité du catalyseur et dégradé par photocatalyse. Malheureusement, l'irradiation des CA granulaires n'est pas facile et les fibres de charbon actif (ACF) se présentent comme une solution alternative pertinente : les ACF ont une surface spécifique élevée qui convient à l'adsorption et une forme adéquate pour l'irradiation UV. Dans cette thèse, la molécule cible choisie est la Ciprofloxacine (antibiotique) et le catalyseur $TiO_2$ a été déposé sur un support en utilisant la technique de dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un précurseur organométallique (MOCVD). Dans un premier temps, une étude cinétique de l'oxydation photocatalytique utilisant le verre comme support a été conduite pour montrer l'activité photocatalytique du dépôt sous irradiation UV de LED (365 nm). Ensuite, plusieurs ACF ont été comparées en termes de propriétés physiques et de cinétiques d'adsorption afin de sélectionner la plus adéquate. Enfin, un processus séquentiel impliquant l'adsorption sans UV et la photocatalyse sous UV a été mis en œuvre en utilisant ce matériau composite avec une analyse complète des phases liquide (HPLC-MS, COT…) et solide (BET, SAXS…).

Nowadays, the presence of toxic molecules in waterways and underground involves harmful consequences for the environment. Indeed, even if their concentrations are low, long-term exposures and mixture effects imply human health hazards. The persistence of these pollutants can be explained by the inefficiency of conventional industrial water treatment methods. Classic biological treatments do not eliminate these molecules, a final tertiary treatment is therefore necessary. Currently there is a great deal of interest in Advanced Oxidation Processes (photocatalysis, ozonation, Fenton $H_2O_2/Fe^{2+}$, $O_3$/UV or $O_3/H_2O_2$…) Among these techniques, the photocatalysis consists in using a photocatalyst under UV irradiation to oxidize pollutants present in water. Most of studies have been implemented with $TiO_2$ powder but its principal drawback is the expensive final filtration. To prevent this operation, the catalyst can be deposited on a material such as glass, steel, adsorbent... Adsorbent such as activated carbon (AC) appears to be a good candidate. Indeed, the pollutant can be eliminated from the water, concentrated near the catalyst and degraded by photocatalysis. Unfortunately, irradiation of granular AC is not easy and activated carbon fibers (ACFs) seems to be a solution: ACFs have high specific area which is suitable for adsorption and an adequate shape for UV irradiation. In this thesis, the target molecule selected is Ciprofloxacin (antibiotic) and the $TiO_2$ catalyst was deposited on support using Metalorganic Chemical Vapor Deposition technique (MOCVD). First, a kinetic study of photocatalytic oxidation using glass as support was investigated to show the photocatalytic activity of the deposit under UV LEDs irradiation (365 nm). Then, several ACFs were screened: adsorption kinetic rate and physical properties were compared to select the best support. Finally, a sequential process involving adsorption without UV and photocatalysis under UV was implemented using this composite material with a complete analysis of liquid phase (HPLC-MS, COT…) and solid phase (BET, SAXS…).

***Procédé hybride couplant adsorption et photocatalyse pour le traitement de l'eau : élimination de la ciprofloxacine par des fibres de charbon actifs fonctionnalisées avec du $TiO_2$***