



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITE DE LORRAINE

Ecole Doctorale RP2E

Ressources, Procédés, Produits et Environnement

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), UPR 3349-CNRS

THESE

Discipline : Génie des Procédés et des Produits

Présentée en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Par

Nidhal BECHEIKH

**Modélisation et simulation numérique de la dégradation photocatalytique
d'un polluant modèle dans un microréacteur**

Soutenue le 20 Décembre 2012

Membres du Jury

Rapporteurs : Valérie Keller-Spitzer

Pascal Fongarland

Examineurs : Laurent Falk

Serge Corbel

Thibault Roques-Carmes

Orfan Zahraa

Remerciements

Ce manuscrit conclut trois ans de travail de recherche au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP). Je tiens en ces quelques lignes à exprimer ma reconnaissance envers tous ceux qui de près ou de loin contribué à l'accomplissement de ce travail.

J'exprime en premier lieu ma gratitude à Gabriel Wild, Directeur du LRGP, pour m'avoir accueilli et permis de mener à bien cette thèse.

Je souhaite remercier plus particulièrement mon directeur de thèse, Serge Corbel, pour son encadrement, ses conseils et son indéfectible soutien aussi bien sur le plan humain que scientifique.

J'adresse également tous mes remerciements à mes co-directeurs de thèse, Orfan Zahraa et Thibault Roques-Carmes qui ont su me conseiller et me motiver dans les moments difficiles.

Je remercie tout particulièrement Madame Valérie Keller-Spitzer (LMSPC, Strasbourg) et Monsieur Pascal Fongarland (IRCE, Lyon) d'avoir accepté de juger ce travail.

Nombreux sont ceux, au fil de ma thèse, à avoir apporté leur contribution scientifique et je voudrais particulièrement remercier Laurent Falk pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et Jean-Marc Commenge pour son aide et ses conseils.

Je remercie Hervé Le Gall, Philippe Arnoux et tout le personnel technique du laboratoire pour leur aide dans la fabrication et la réalisation des dispositifs expérimentaux.

Je tiens à associer à mes remerciements tout le personnel administratif du laboratoire.

Je remercie Guillaume, Aboulbaba, Mehdi et tous mes collègues qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à l'accomplissement de ce travail.

Merci enfin à ma famille et à Boutheyna de m'avoir soutenu et aider tout au long de la thèse.

Sommaire

Nomenclature	8
Introduction Générale.....	13
Chapitre I :	15
Etude Bibliographique.....	15
I.1 Principaux procédés classiques de traitement des eaux contaminées	17
I.1.1 Principaux types de contamination de l'eau	17
I.1.2 Procédés classiques de dépollution de l'eau.....	18
I.2 Procédés d'oxydation avancée (POA)	20
I.2.1 Réactivité des radicaux hydroxyles	20
I.2.2 les principaux POA non photochimiques	20
I.2.3 les principaux POA photochimiques.....	21
I.3 Photocatalyse hétérogène	22
I.3.1 Paramètres influençant la photocatalyse.....	24
I.3.2 Excitation du photocatalyseur.....	25
I.3.3 Schéma réactionnel de la photocatalyse	29
I.3.4 Réacteurs photocatalytiques.....	33
I.4 Microréacteurs	35
I.4.1 Photolithographie.....	36
I.4.2 Usinage mécanique de précision.....	37
I.4.3 Prototypage rapide.....	37
I.5 Conclusion de l'étude bibliographique	40
Chapitre II :	41
Techniques expérimentales	41
II.1 Introduction.....	43
II.2 Dispositif expérimental de la Photocatalyse	43
II.2.1 Fabrication et imprégnation du microréacteur.....	44
II.2.2 Caractéristiques de la lampe UV	49
II.2.3 Pousse seringue.....	51
II.3 Réactif chimique utilisé	51
II.4 Technique d'analyse	52
II.5 Répétabilité des mesures.....	53
II.6 Caractérisation de l'hydrodynamique	54

II.7 Conclusion sur les techniques expérimentales.....	55
Chapitre III :	57
Etude cinétique et modélisation	57
III.1 Introduction sur la réaction photocatalytique	59
III.2 Résultats expérimentaux et interprétations.....	59
III.2.1 Mode opératoire d'échantillonnage	60
III.2.2 Influence de l'intensité lumineuse	61
III.2.3 Influence de la géométrie du microréacteur	65
III.2.4 Influence de la concentration.....	70
III.2.5 Influence du débit	71
III.2.6 Influence du pH et de la teneur en oxygène	72
III.2.7 Influence du support catalytique	75
III.3 Modélisation de la réaction de dégradation photocatalytique	79
III.3.1 Réaction photocatalytique	79
III.3.2 Modèle du réacteur piston parfait.....	80
III.3.3 Modèle du réacteur piston avec une dispersion axiale	82
III.3.4 Distribution de temps de séjour.....	84
III.3.5 Détermination des constantes cinétiques.....	87
III.3.6 Evaluation de la limitation par le transfert de matière	93
III.3.7 Variation de la constante cinétique avec l'intensité	94
III.4 Conclusion sur la réaction photocatalytique.....	95
Annexes III.....	97
AIII.1 Détermination de $C_s = f(C)$	97
AIII.2 Résolution de l'équation différentielle de degré 2.....	98
Chapitre IV :	101
Hydrodynamique.....	101
IV.1 Introduction.....	103
IV.2 Profils de vitesse dans les microcanaux	103
IV.2.1 Profils de vitesse suivant la hauteur du microcanal	105
IV.2.2 Gradients de vitesse dans les différents microcanaux	107
IV.2.3 Longueur d'établissement du régime hydraulique	108
IV.3 Etude de la couche limite	113
IV.3.1 Couche limite hydrodynamique	113
IV.3.2 Couche limite de diffusion	119
IV.4 Pertes de charge dans les microcanaux	122

IV.4.1 Influence des dimensions caractéristiques des microcanaux.....	124
IV.4.2 Influence de la rugosité	126
IV.5 Conclusion sur l'hydrodynamique.....	127
Chapitre V :	129
Simulation numérique	129
V.1 Introduction	131
V.2 Equations et bilans.....	131
V.3 Modèle de fermeture.....	132
V.3.1 Modélisation de la réaction chimique.....	132
V.3.2 Modélisation de la diffusion.....	132
V.4 Résolution numérique par la méthode des éléments finis	132
V.4.1 Géométrie des microréacteurs	133
V.4.2 Maillage.....	134
V.4.3 Critère de convergence	136
V.4.4 Résultats de la simulation de la dégradation photocatalytique	136
V.5 Conclusion sur la simulation	148
Annexes V	149
AV.1 Détermination d'une corrélation pour le nombre de Sherwood.....	149
Conclusion Générale	153
Bibliographie.....	157
Liste des figures.....	163

Nomenclature

Alphabet latin

A : Absorbance de la lumière

A_i : Rapport entre concentration à la surface C_i et la concentration d'entrée C_e

a : Aire spécifique (mm^2/mm^3)

C : Concentration massique ou molaire en soluté (mg/L ou mmol/L)

C_e : Concentration massique ou molaire en soluté à l'entrée du microcanal (mg/L ou mmol/L)

C_s : Concentration massique ou molaire en soluté à la surface du catalyseur (mg/L ou mmol/L)

C_{so} : Concentration massique ou molaire en soluté à la sortie du microcanal (mg/L ou mmol/L)

C_m : Concentration massique ou molaire en soluté dans le milieu réactionnel (mg/L ou mmol/L)

CV : Coefficient de variation (%)

d_h : Diamètre hydraulique (mm)

D_m : Coefficient de diffusion moléculaire d'une espèce (m^2/s)

D_A : Coefficient de diffusion moléculaire axial d'une espèce (m^2/s)

Da : nombre de Damköhler

\bar{e} , h^+ : électrons, lacunes électroniques

E(ts) : distribution des temps de séjour

F : Flux massique ou molaire (g/s ou mmol/s)

h : Profondeur d'un microcanal rectangulaire (mm)

I : Intensité lumineuse reçue par une surface (mW/cm^2)

I_0 : Intensité lumineuse incidente (mW/cm^2)

J : Flux de diffusion ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$)

K : Constante de vitesse apparente d'adsorption du modèle de Langmuir-Hinshelwood (L/mmol)

k_{ads} : Constante de vitesse d'adsorption d'un composé sur une surface (s^{-1})

$k_{dés}$: Constante de vitesse de désorption d'un composé d'une surface (mmol/L/s)

k_D : Constante de transfert de matière (m/s)

k_d : Coefficient de transfert de matière (s^{-1})

k_r : Constante de vitesse de la réaction du modèle de Langmuir-Hinshelwood (mmol/L/s)

k_{r0} : Coefficient de la relation liant k_r à I

k_{rs} : Constante de vitesse surfacique du modèle de de Langmuir –Hinshelwood (mmol/m²/s)

l : Largeur d'un microcanal rectangulaire (mm)

l_c : Dimension caractéristique (m)

l_a : Longueur du chemin suivi par la lumière (m)

L : Longueur d'un microcanal rectangulaire d'un microréacteur (mm)

L_d : Distance entre un point et la surface externe d'une lampe (mm)

L_e : Longueur d'établissement hydraulique (mm)

m : Puissance de variation de k_r avec I

N_D : Densité de flux de matière (mg/L/s ou mmol/L/s)

Pe : Nombre de Peclet

Po : Nombre de Poiseuil

P : Pression (Pa)

ΔP : Pertes de charge (Pa)

P : Périmètre (mm)

p_m : Périmètre mouillé d'une conduite (mm)

Q : Débit volumique (mL/h)

r : Vitesse apparente volumique (mmol/L/s)

r_s : Vitesse apparente surfacique (mmol/m²/s)

r_a : Vitesse apparente volumique du modèle de Langmuir –Hinshelwood (mmol/L/s)

r_D : Vitesse de transfert de matière (mmol/L/s)

r_{ads} : Vitesse d'adsorption d'un composé sur une surface (mmol/L/s)

r_{des} : Vitesse de désorption d'un composé d'une surface (mmol/L/s)

R : -Rayon (mm)

-Composé organique

Re : Nombre de Reynolds

Re_x : Nombre de Reynolds linéique

Sc : Nombre de Schmidt

Sh : Nombre de Sherwood

S_c : Surface catalytique (mm^2)

S_p : Section de passage (mm^2)

t : Temps (s)

t_{exp} : Temps d'expérience (h)

t_s : Temps de séjour (s)

t_D : Temps de diffusion (s)

U : Vitesse d'un fluide (m/s)

V : Volume (mm^3)

x : Distance suivant la longueur (mm)

X : Taux de conversion

y : Distance suivant la profondeur (mm)

z : Distance suivant la largeur (mm)

Alphabet Grec

α : -Coefficient d'adsorption de la lumière (m^{-1})

-Rapport entre la largeur et la profondeur d'un microcanal

β : Coefficient

Δ : Opérateur différentiel

θ : -Taux de recouvrement des sites d'adsorption

-Angle de contact ($^\circ$)

λ : Longueur d'onde (nm)

κ : Surface spécifique de catalyseur illuminée (m^2/m^3)

ρ : masse volumique d'un fluide (Kg/m^3)

μ : Viscosité dynamique d'un fluide (Pa s)

μ_n : Moment mathématique d'ordre n

τ : Temps de passage d'un fluide dans un microréacteur (s)

σ : -Charge électronique de surface

-Variance

δ : épaisseur de la couche limite (m)

Abréviations

ads : Adsorption

des : Désorption

BV : Bande de valence

BC : Bande de conduction

CAO : Conception Assisté par Ordinateur

DTS : Distribution de temps de séjour

ENH : Electrode Normale à Hydrogène

HPLC : Chromatographie Liquide Haute Performance

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

Introduction Générale

Au niveau mondial, le développement durable est une notion qui recouvre des problèmes de développement et de lutte contre la pollution et la préservation de la qualité de l'eau. Selon le code de la santé publique [Décret n°2011-1239, 2011] les eaux destinées à la consommation humaine sont strictement réglementées.

Afin d'éliminer toute pollution résiduelle, il est nécessaire d'appliquer à l'eau des traitements poussés. Parmi les techniques envisageables pour la destruction des traces de pollution résiduelle se trouvent les techniques d'oxydation avancée (TOA). Parmi celles-ci on peut citer : l'ozonation, l'utilisation des UV et la photocatalyse.

En 1972, Honda et Fujishima suggérèrent l'utilisation du dioxyde de titane (TiO_2) excité par des rayonnements ultraviolets pour décomposer les polluants organiques (Fujishima *et al.*, 1972). Depuis, les techniques de la dépollution des eaux par photocatalyse occasionnent un vif engouement parmi les chercheurs. L'utilisation des microréacteurs présente un intérêt supplémentaire pour l'intensification des réactions photocatalytiques (Matsushita, 2006 ; Furman, 2010).

Cependant, l'implantation dans l'industrie de la photocatalyse nécessite de nouvelles recherches afin de contrôler et dimensionner les réacteurs photocatalytiques. Une solution innovante concerne la microstructuration des réacteurs. En effet, elle peut permettre d'augmenter l'efficacité catalytique en améliorant le contact du polluant avec le catalyseur.

Notre recherche a pour objectif l'étude des phénomènes élémentaires hydrodynamiques, et de transfert à la micro-échelle, typiquement de l'ordre du millimètre, ainsi que l'étude de leurs couplages dans un microcanal du réacteur photocatalytique. Elle constitue un élargissement des travaux antérieurs réalisés sur la conception et la caractérisation de microréacteurs photocatalytiques.

Au-delà de la réaction photocatalytique, il s'agit de mieux appréhender les phénomènes interfaciaux intervenant dans les systèmes microstructurés. Il demeure nécessaire de continuer à acquérir des données sur les lois de transfert de matière couplées à des réactions dans les systèmes microstructurés, autant du point de vue technologique que sur le plan conceptuel ou méthodologique.

Le travail de thèse concerne la destruction d'un polluant organique modèle, l'acide salicylique, par un catalyseur (TiO_2) déposé au fond du microcanal. Il repose sur des expérimentations mais aussi sur des simulations permettant de prévoir la dégradation photocatalytique pour une configuration de réacteur fixée.

Le premier chapitre du manuscrit est consacré à la recherche bibliographique sur les différentes techniques de dépollution de l'eau et en particulier la photocatalyse et sur la miniaturisation des réacteurs photocatalytique.

Dans le chapitre II, nous présentons la technique de fabrication des microréacteurs et le dispositif expérimental de photocatalyse. La réaction photocatalytique a été suivie par une méthode d'analyse par chromatographie liquide haute performance (HPLC).

Le chapitre III, regroupe les résultats expérimentaux de l'activité photocatalytique pour chaque microréacteur. Puis, nous présentons une modélisation de la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique permettant de déterminer la constante cinétique et la constante d'adsorption du modèle de Langmuir-Hinshelwood (L.H.).

Le chapitre IV est dédié à l'étude hydrodynamique dans les différents microréacteurs. Cette étude comprend la simulation à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics permettant de visualiser les profils de vitesse, les couches limites hydrodynamiques et les pertes de charge dans les microréacteurs.

Dans le chapitre V, les systèmes d'équations de transport et de la réaction photocatalytique sont résolus numériquement à l'aide de logiciel de simulation Comsol Mutiphysics. Il permet de caractériser le couplage des phénomènes d'écoulement et de la réaction chimique.

Chapitre I :

Etude Bibliographique

I.1 Principaux procédés classiques de traitement des eaux contaminées

I.1.1 Principaux types de contamination de l'eau

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités (pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles). Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatique. La pollution concerne aussi bien les eaux superficielles (fleuves, rivières, lacs, réservoirs, mers) que les eaux souterraines. Pour remédier à la croissance rapide de la pollution, les eaux destinées à la consommation humaine sont strictement réglementées et cette réglementation suit intimement l'évolution technologique des techniques d'analyse.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) publie des recommandations sur la qualité des eaux destinées à la consommation (World Health Organization, 2006). En Europe, le texte de référence en vigueur est la directive du conseil de l'union Européenne n°2008/105/CE. Les critères d'une eau propre à la consommation sont fixés par la Direction Générale de la Santé après consultation de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments. En 2009, en Europe, 63 paramètres contrôlent la qualité de l'eau potable, contre six à la fin du XIX^e siècle. Actuellement l'eau propre à la consommation humaine doit répondre à environ 70 critères de qualité. Les normes s'appuient sur des études scientifiques établissant les doses maximales admissibles (DMA). Une DMA est la quantité d'une substance qu'une personne peut absorber sans danger.

Les critères techniques liés à la qualité de l'eau potable sont définis par des critères organoleptiques (couleur, turbidité, odeur, saveur), physico-chimiques (pH, conductivité) et microbiologiques (organismes pathogènes). D'autres critères sont liés à la présence de substances minérales (nitrate, plomb, cadmium, etc.) ou organiques (pesticides, aromatiques polycycliques, etc.) et à la radioactivité.

Pour les pesticides, les valeurs des concentrations dans les eaux potables des substances individuelles ainsi que celles des pesticides totaux ont été fixées respectivement à 0,1 µg/L et 0,5 µg/L. Des valeurs plus strictes ont été instaurées pour certains pesticides spécifiques (0,03 µg/L) (Begum *et al.*, 2009).

I.1.1.1 La pollution chimique

La pollution chimique est engendrée par des substances chimiques normalement absentes, ou présentes dans l'environnement avec des concentrations naturelles plus faibles.

Elle peut être chronique, accidentelle ou diffuse. Le risque chimique est lié à la présence de constituants géologiques ou de contaminants issus des activités humaines (agriculture, industrie et aménagement).

Les plus grandes contributions agricoles à la pollution d'eau sont par la pollution des nutriments et des sédiments. L'utilisation excessive d'engrais pour l'agriculture et l'élevage apporte du nitrogène et du phosphore, qui, transportées par écoulement aux lacs et aux eaux de ruissellement, forment les algues de surface. Ces algues entraînent une diminution de la luminosité et une consommation excessive d'oxygène dissous dans l'eau (Karlsson *et al.*, 2000).

L'industrie chimique moderne exploite un très grand nombre de composés minéraux ou organiques de toxicité souvent élevée ou encore peu dégradables. On estime que plus de 530 nouvelles molécules sont mises sur le marché chaque année et qu'au total environ 120 000 molécules minérales ou organiques de synthèse font l'objet d'un usage commercial dans le monde (Bliefert *et al.*, 2008).

L'évolution des connaissances toxicologiques et la performance des méthodes analytiques conduit à des nouvelles questions quant à la présence des polluants tels que les médicaments ou les perturbateurs endocriniens. Par ailleurs, les effets de ces substances ainsi que leurs produits de décomposition, aux doses retrouvées dans l'eau restent insuffisantes (Begum *et al.*, 2009).

L'évaluation des risques liés à la présence de ces substances est l'un des enjeux majeurs pour l'amélioration de la qualité de l'eau potable. Pour cette raison une liste prioritaire des molécules qui doivent faire l'objet de l'évaluation a été établie (Hospitalier-Rivillon *et al.*, 2008).

I.1.1.2 La pollution microbiologique

La pollution microbiologique a pour origine les eaux de ruissellement provenant des installations d'élevage et des eaux usées non-traitées. Ces eaux peuvent contenir des micro-organismes pathogènes tels que les bactéries, les virus et les protozoaires (Hartemann, 2004).

I.1.2 Procédés classiques de dépollution de l'eau

Afin d'assurer une qualité conforme à la réglementation à partir d'une eau brute, il est indispensable de mettre en place des procédés de traitement efficaces et multiples. On

distingue trois classes de procédés de traitement des eaux : les procédés physiques, chimiques et biologiques.

I.1.2.1 Les procédés physiques

Les procédés physiques de traitement des eaux permettent un prétraitement de l'eau brute, en voici quelques exemples :

-La filtration : procédé de séparation permettant de retenir les particules du mélange hétérogène qui sont plus grosses que les mailles du filtre. A titre d'exemple, les filtres au sable et les filtres au charbon actif granulaire (CAG) filtrent les particules de l'eau et absorbent la matière organique dissoute et autres contaminants (Lawless *et al.*, 1982).

-La décantation : opération de séparation mécanique permet, sous l'action de la gravitation, de séparer soit plusieurs liquides non-miscibles de densités différentes, soit des solides insolubles en suspension dans un liquide.

I.1.2.2 Les procédés chimiques

Les traitements chimiques de l'eau peuvent être classés en deux catégories :

- Les méthodes de récupération qui consistent à précipiter, complexer ou coaguler les polluants. Ces méthodes se basent sur l'ajout d'un agent chimique permettant de rendre insoluble l'espèce chimique à traiter que l'on peut ensuite récupérer par filtration. La clarification par coagulation-floculation est l'un des procédés le plus utilisé. Il permet d'éliminer les espèces en suspension. Les opérations de coagulation, complexation et précipitation ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherches qui visent à améliorer le rendement d'élimination des composés organique (Franceschi *et al.*, 2002).

I.1.2.3 Les procédés biologiques

Les procédés biologiques de traitement des eaux sont utilisés principalement pour traiter les eaux résiduaires urbaines. Ces procédés reposent sur l'utilisation des microorganismes qui dégradent les polluants organiques. Ils sont utilisés généralement dans des bioréacteurs avec des conditions aérobies ou anaérobies.

Ces procédés ne sont pas applicables sur des effluents industriels en raison d'une forte teneur en pollution, de toxicité ou de la faible biodégradabilité (Min *et al.*, 2004).

I.2 Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée (POA) reposent sur la production d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles OH^\bullet , à température et pression ambiantes. Il s'agit d'exciter une substance permettant l'attaque et la dégradation en milieu oxygéné de composés organiques. Le radical hydroxyle présente plusieurs avantages par rapport à d'autres oxydants en particulier par sa non sélectivité.

Les procédés d'oxydation avancée peuvent être photochimiques ou autres (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Différents procédés d'oxydation avancée.

POA photochimiques	POA non photochimiques
UV / H_2O_2	Peroxonation ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$)
UV / $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3$	Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$)
Photo-Fenton	Sonochimie
Photocatalyse hétérogène	Radiolyse
Sonophotocatalyse	Electro-Fenton
Photolyse de l'eau	Oxydation électrochimique

I.2.1 Réactivité des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle OH^\bullet est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente. Les électrons mis en jeu lors de cette rupture sont également partagés, un électron pour chaque atome (Millet, 1992). Cette propriété particulière du radical hydroxyle lui confère un caractère très réactif vis à vis de plusieurs composés organiques, inorganiques et bactériens. La durée de demi-vie de ce radical est de l'ordre de 10^{-9} s et son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (Pulgarin *et al.*, 1994).

I.2.2 les principaux POA non photochimiques

I.2.2.1 La peroxonation

Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène.



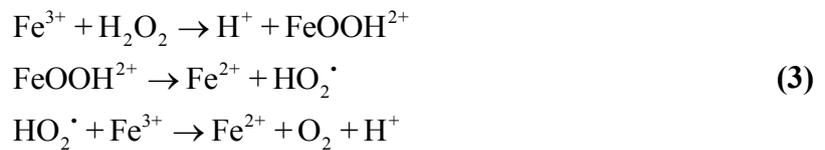
Ce procédé est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir la faible solubilité de l'ozone. L'efficacité du procédé dépend de la température et du pH de la solution (Hernandez *et al*, 2002).

I.2.2.2 Le procédé Fenton

Le procédé de Fenton (Fenton, 1894) génère un radical hydroxyle par la réaction suivante :



A pH inférieur à 3, l'ion Fe^{2+} peut être régénéré :



Ce procédé a pour inconvénient la génération de boues ferrugineuses et nécessite un contrôle strict du pH.

I.2.3 les principaux POA photochimiques

I.2.3.1 Photolyse du peroxyde d'hydrogène H_2O_2

Le peroxyde d'hydrogène est obtenu par une hydrogénation catalytique et une oxydation d'une solution d'alkyl-anthraquinone (Dupéron, 2007). Ensuite, le peroxyde d'hydrogène est extrait par rinçage à l'eau pure. Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 peut se décomposer dans l'eau suivant la réaction :



Le peroxyde d'hydrogène se décompose en deux radicaux hydroxyles lorsqu'il est soumis à une irradiation UV de longueur d'onde inférieure à 365 nm:



L'avantage de ce procédé est que H_2O_2 est soluble dans l'eau en toute proportion. Ce réactif est instable et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique.

I.2.3.2 Ozonation couplée au peroxyde d'hydrogène en présence d'UV

L'ozone absorbe des longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Sa photolyse en solution aqueuse génère le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . A pH inférieur à 9, il réalise une attaque

directe électrophile. A pH supérieur à 9, une succession de réactions génère des espèces radicalaires, notamment le radical hydroxyle OH^\bullet (Sauleda *et al.*, 2001).



En présence de H_2O_2 , les ions HO_2^- peuvent jouer le même rôle d'amorceur que les ions OH^- et l'ajout de H_2O_2 accélérera la décomposition de l'ozone.

En présence du rayonnement UV, l'ozone se décompose suivant le mécanisme :



L'inconvénient de l'utilisation de l'ozone est sa toxicité et une limitation par le processus de dissolution de l'ozone dans l'eau.

I.2.3.3 Procédé Photo-Fenton

L'irradiation dans ce système permet d'augmenter la vitesse des réactions et des taux de minéralisation par rapport à la réaction de Fenton. La formation des complexes avec Fe^{3+} , en présence d'irradiation UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$), met en jeu une nouvelle réaction générant un radical hydroxyle qui catalyse la réaction de Fenton (Fdil *et al.*, 2003):



Les techniques présentées précédemment permettent de fabriquer des radicaux OH^\bullet . Cependant, elles présentent plusieurs inconvénients liés à l'utilisation de réactifs, la production de résidus et la forte consommation d'énergie. Il est donc nécessaire d'utiliser une technique générant des radicaux hydroxyles à partir de la lumière, d'un matériau non consommé telle que se déroule la photocatalyse hétérogène. Cette technique sera détaillée dans la partie suivante.

I.3 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé de dépollution de l'eau et de l'air. Elle consiste à dégrader de nombreux composés organiques sources de pollution tels que les : colorants, solvants, engrais, pesticides, composés organiques volatiles (COV), etc. Cette

dégradation peut être totale (minéralisation totale des polluants) ou partielle (génération de produits intermédiaires).

Une source lumineuse induit l'excitation d'un semi conducteur (photocatalyseur) tel que le TiO_2 . Cette excitation entraîne une photogénération de charges positives et négatives qui migrent à la surface du catalyseur. Ces charges réagissent ensuite avec le milieu réactionnel pour former des espèces oxydantes et réductrices.

La photochimie des semi-conducteurs a été initiée par Becquerel en 1839. Il mit en évidence la formation d'un courant électrique suite à l'irradiation d'une électrode de chlorure immergée dans une solution d'électrolytes (Becquerel, 1839). Un siècle plus tard, les propriétés photocatalytiques du titane blanc utilisé dans les peintures ont été observées. En 1972 Fujishima *et al* ont réalisé la première dégradation photocatalytique de l'eau en utilisant le TiO_2 comme semi-conducteur (Fujishima *et al.*, 1972).

Les phénomènes de la réaction photocatalytique peuvent se résumer en plusieurs étapes (Figure I.1) :

- 1- Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide (l'eau, l'oxygène, les polluants et les radicaux hydroxyles) vers la surface du catalyseur,
- 2- Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur,
- 3- Réaction sur la surface de la phase adsorbée,
- 4- Désorption des produits,
- 5- Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

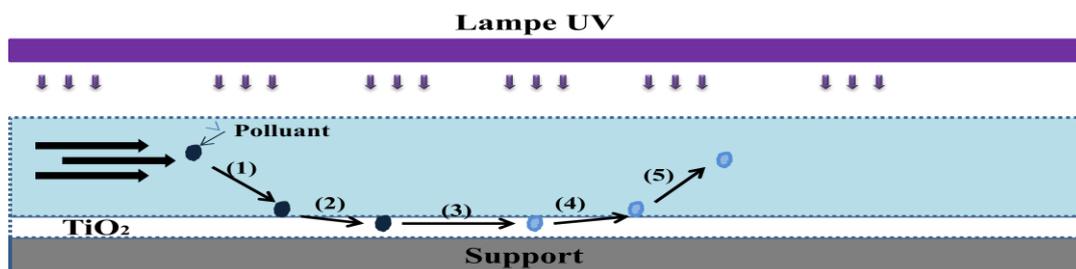


Figure I. 1 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel.

Dans le mécanisme global, les étapes les plus lentes déterminent la vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique.

I.3.1 Paramètres influençant la photocatalyse

La dégradation photocatalytique des composés organiques dépend de plusieurs paramètres liés aux conditions opératoires, à la nature du polluant à éliminer et au photocatalyseur.

I.3.1.1 Influence de l'intensité lumineuse

La vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique d'un polluant est proportionnelle à l'intensité d'irradiation jusqu'à une valeur approximative de 25 mW/cm² à partir de laquelle la vitesse devient proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse. (Herrmann, 1999).

L'augmentation de l'intensité d'irradiation augmente également la densité d'électrons e_{cb}^- et de trous h_{vb}^+ et par conséquent leur vitesse de recombinaison. L'efficacité photonique est alors diminuée.

Dans la plupart des photo-réacteurs, la lumière traverse des fluides et des lames de verre. Par conséquent, elle peut être absorbée le long du trajet qui traverse les différents milieux jusqu'au catalyseur. A chaque interface, la perte d'intensité due à l'absorbance, est donnée par la loi de Lambert-Beer :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \alpha l_a \quad (\text{I.1})$$

Où I_0 et I est l'intensité d'irradiation en Watt/m² avant et après absorption, A l'absorbance, l_a la longueur du chemin suivi par la lumière à travers le milieu et α est une constante appelée coefficient d'absorption, caractéristique du milieu à la longueur d'onde considérée.

I.3.1.2 Influence du pH

Le pH de la solution joue un rôle important en photocatalyse, puisqu'il définit la charge à la surface du TiO₂ (Fernandez-Nieves *et al.*, 1998) Le point de charge nulle pH_{PZC} du TiO₂ vaut environ 6,3. La figure (I.2) illustre l'état de la charge de surface du TiO₂ en fonction du pH.

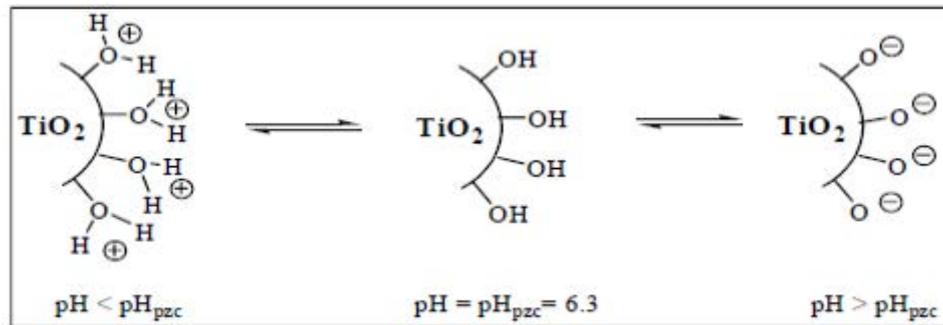


Figure I. 2: Variation de la charge de surface de TiO₂ en fonction du pH (Fernandez-Nieves et al., 1998).

Le pH de la solution influence la charge de surface du TiO₂ et dans certains cas la charge du polluant (acide ou base faible). Pour un pH inférieur à 7, la charge de surface de TiO₂ est positive. Lorsque le polluant et la surface portent la même charge, un phénomène de répulsion électrostatique aura lieu et l'adsorption sera très faible.

I.3.1.3 Influence de la température

La température influence la cinétique de la dégradation photocatalytique (énergie d'activation E_a) surtout en phase gaz mais peu en phase liquide. Une augmentation de la température favorise la désorption des produits et diminue le rendement de la réaction (Hermann, 1999).

I.3.1.4 Influence de la surface catalytique

La quantité du catalyseur déposée sur le support catalytique affecte l'activité photocatalytique. Des auteurs (Hermann, 1999 ; Malato et al., 2009) ont montré que la dégradation photocatalytique croît avec la charge catalytique jusqu'à une valeur limite. Lorsque le catalyseur est déposé sur une surface, la charge catalytique est la masse du catalyseur rapportée à la surface imprégnée (mg/cm²).

Pour le dioxyde de titane TiO₂ cette charge seuil est d'environ 1,5 mg TiO₂/cm² (Hermann, 1999). Une valeur assez proche a été trouvée par Ould-Mame *et al.*, (2000) dans le cas de la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique.

I.3.2 Excitation du photocatalyseur

A la différence d'un conducteur qui possède une bande de conduction partiellement remplie, ce qui permet la mobilité des charges électriques et donc la conduction électrique, dans un isolant électrique la bande de conduction est vide et la bande de valence (BV) (bande

sous-jacente) contient des électrons immobiles qui assurent la cohésion du cristal. La bande sans niveau ou bande interdite est trop large pour permettre le passage d'un électron de la bande de valence BV à la bande conduction BC par simple activation thermique.

Un photocatalyseur est un oxyde semi-conducteur qui permet de convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique. Contrairement à un conducteur la bande interdite d'un semi-conducteur est suffisamment faible pour qu'une excitation d'origine thermique ou photonique permette à un nombre d'électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction. Lorsqu'un semi-conducteur est soumis à une irradiation lumineuse (Figure I.3), il absorbe les photons ayant une énergie au moins égale à celle de la bande interdite. Des électrons migrent de la bande de valence vers la bande de conduction (électrons e^-_{BC}) créant ainsi des trous positifs dans la bande de valence (les lacunes h^+_{BV}). Le photocatalyseur possède alors des sites d'oxydation (h^+_{BV}) et des sites de réduction (e^-_{BC}).

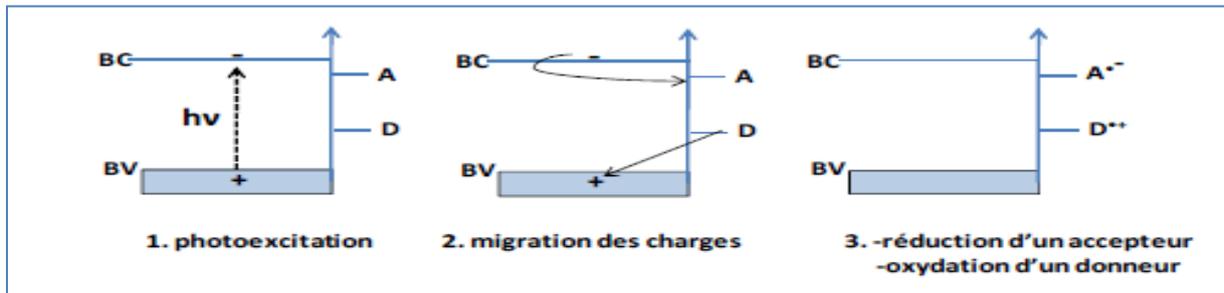


Figure I. 3: Réaction d'oxydoréduction à la surface d'un photocatalyseur après photoexcitation.

A(accepteur d'électrons) et D (donneur d'électrons).

I.3.2.1 Dioxyde de Titane

Le photocatalyseur le plus utilisé est le TiO_2 . Ce semi-conducteur est le plus stable, bon marché et non toxique (sauf sous forme de nanoparticules). Les formes cristallographiques actives du TiO_2 (l'anatase et le rutile) absorbent la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 411 nm (Herrmann, 1999). Des électrons migrent de la bande de valence vers la bande de conduction (électrons e^-_{BC}) créant des trous positifs dans la bande de valence (les lacunes h^+_{BV}) :



La Figure I.4 illustre le principe de la photocatalyse sur le TiO_2 .

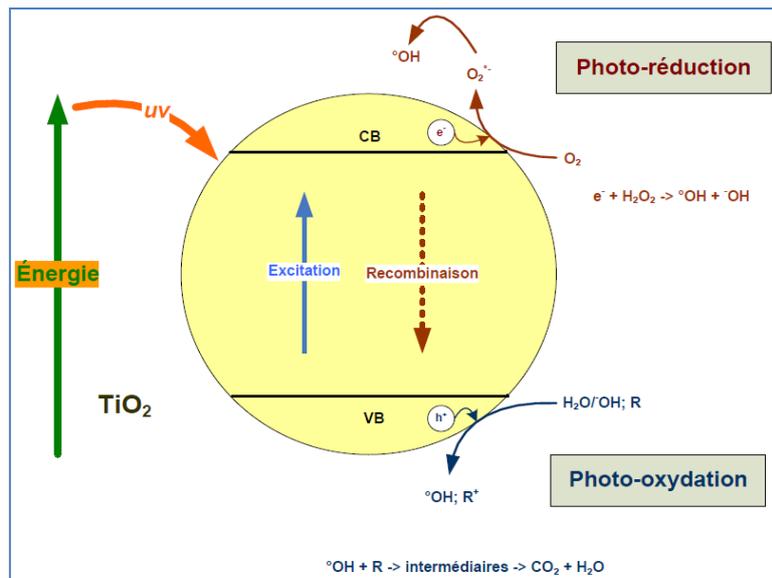


Figure I. 4: Principe général de la photocatalyse par TiO_2 (Zaviska, et al, 2009).

I.3.2.2 Propriétés physicochimiques de dioxyde de Titane

Le dioxyde de titane possède trois formes cristallines : rutile, anatase et brookite. A l'état naturel il est combiné à d'autres oxydes. L'anatase et le rutile sont les deux formes métastables de dioxyde de titane. La transformation d'une phase à l'autre se fait à une température proche de $600\text{ }^\circ\text{C}$ et l'anatase est la forme la plus photo-active des trois formes. Les structures anatase et rutile sont formés d'octaèdre de TiO_6 et d'un cation de Ti^{4+} entouré par six atomes d'oxygène (Figure I.5). Les cristaux ne diffèrent que par l'arrangement des octaèdres et leurs distorsions. Les distances Ti-Ti sont plus grandes dans la forme anatase que dans la forme rutile alors que les distances Ti-O sont plus grandes dans la forme rutile.

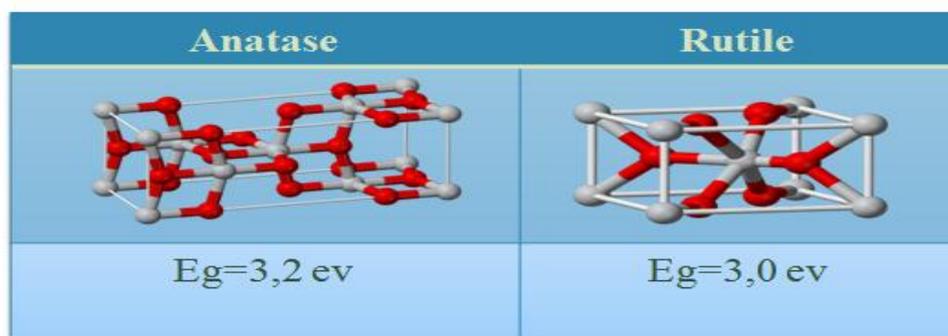


Figure I. 5 : Formes rutile et anatase du dioxyde de titane.

La largeur de la bande interdite du dioxyde de titane pour les formes rutile et anatase sont respectivement de 3 et $3,2\text{ eV}$. Le spectre d'absorption du TiO_2 (Figure I.6) montre que

l'absorption de la lumière est très importante dans le domaine UV et chute brutalement vers 400 nm. IL est possible d'opérer la photocatalyse avec du TiO₂ activé par de la lumière solaire (Malato *et al.*, 2002), cependant à peine 5% du spectre solaire est absorbé par le TiO₂ et donc utilisable pour la photocatalyse avec le TiO₂.

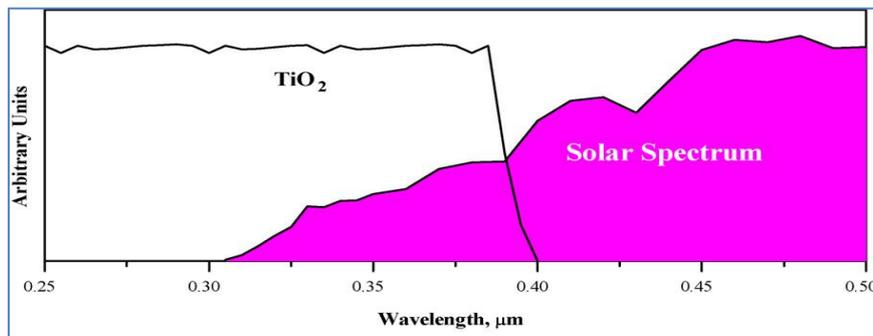


Figure I. 6: Spectre d'absorption du TiO₂ comparé à celui du soleil.

I.3.2.3 Dépôt du TiO₂ sur support

Le dioxyde de titane peut être utilisé, pour la dégradation photocatalytique des polluants, soit en suspension (réacteurs slurry) soit sous forme de catalyseur immobilisé.

Dans le cas des réacteurs avec le catalyseur en suspension, les particules de catalyseur dispersées présentent une grande surface spécifique (surface / volume des particules). Cependant une grande partie de cette surface sera inactive, surtout pour des réacteurs de larges dimensions, car la profondeur de pénétration de la lumière est souvent limitée. Par ailleurs, l'utilisation de réacteurs slurry nécessite une étape de séparation en aval (Dijkstra *et al.*, 2001).

Les réacteurs avec du catalyseur immobilisé permettent de s'affranchir de cette étape de séparation. Cependant, leur surface spécifique est en général plus faible et des limitations de transfert de matière du milieu réactionnel vers le catalyseur peuvent ralentir le processus réactionnel.

Plusieurs procédés permettent de préparer et de fixer le catalyseur TiO₂ sur un support. L'un d'eux consiste à immerger le support plusieurs fois par une suspension aqueuse de TiO₂. Un film de TiO₂ se forme au fur et à mesure des imprégnations. L'adhésion du catalyseur sur le support est assurée par une étape de calcination aux alentours de 500 °C (Zahraa *et al.*, 2006).

D'autres procédés existent, on peut citer:

-Le procédé sol-gel : Consiste à mettre un précurseur de titane dans un alcool. Après hydrolyse de la solution, on obtient un polymère inorganique sous forme de gel constitué de réseau d'atomes de titanes reliés entre eux par des ponts d'oxygène. Le gel est ensuite déposé sur le support et calciné à environ 450 °C. Les précurseurs de titane les plus utilisés sont le tétra-isopropoxyde de titane (TTIP), le tétra-éthoxyde de titane (TEOT), la tri-éthanolamine de titane ou le tetra-n-butoxide de Titane (Takei *et al.*, 2005 ; Jiaguo *et al.*, 2011).

-Le traitement hydrothermique : Consiste à obtenir un précipité de TiO₂ en ajoutant de l'alcool (isopropanol) dans une solution aqueuse contenant un sel de titane (TiOSO₄ ou TiO(NO₃)₂). La calcination à 150-250 °C permet de récupérer la poudre de TiO₂ (Fan *et al.*, 2011).

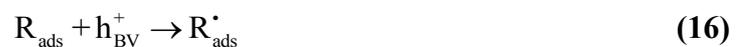
L'activité du photocatalyseur TiO₂ peut être optimisée en ajoutant à sa surface des matériaux qui modifient ses propriétés physico-chimiques. Parmi ces matériaux on peut citer les zéolithes, le charbon activé ou encore les barreaux de quartz (Monneyron *et al.*, 2003).

Afin d'utiliser une gamme plus large du spectre solaire dans le domaine du visible, le TiO₂ peut être dopé avec WO₃ (Alatrache *et al.*, 2009). Ce dopage rend la dégradation plus efficace qu'avec le TiO₂ seul en lumière visible.

I.3.3 Schéma réactionnel de la photocatalyse

L'adsorption-désorption est une réaction thermodynamiquement possible, lorsque l'énergie potentielle du système molécules adsorbées-catalyseur est inférieure aux énergies potentielles des molécules et du catalyseur isolés. Lorsque l'adsorption se fait sur une surface uniforme, les sites d'adsorption possèdent le même niveau énergétique et l'adsorption est aléatoire. En revanche, une surface catalytique hétérogène, caractérisée par des sites aux propriétés énergétiques différentes, l'adsorption se fait d'une manière sélective.

Les réactions de dégradation qui se produisent ensuite sont uniquement des réactions de surface. Les lacunes h⁺, sur la bande de valence, peuvent migrer vers sa surface et réagir avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les ions OH⁻ et les composés organiques R suivant le mécanisme réactionnel suivant :



Les électrons (e⁻) réagissent avec les accepteurs d'électrons tels que l'oxygène :



Les radicaux hydroxyles OH^\bullet ainsi formés vont attaquer les liaisons carbone des molécules organiques adsorbées R_{ads} ce qui aboutira par la suite à la formation de dioxyde de carbone, d'eau et d'autres ions selon le type de polluant dégradé.



La dégradation des composés organiques est souvent accompagnée par la formation d'intermédiaires réactionnels voire de produits secondaires. Cela se traduit par une minéralisation incomplète du polluant.

Guinea *et al.* ont proposé un mécanisme de la réaction de dégradation de l'acide salicylique avec des radicaux hydroxyles OH^\bullet résultant de la réaction de Fenton (Figure I.7) (Guinea *et al.*, 2008).

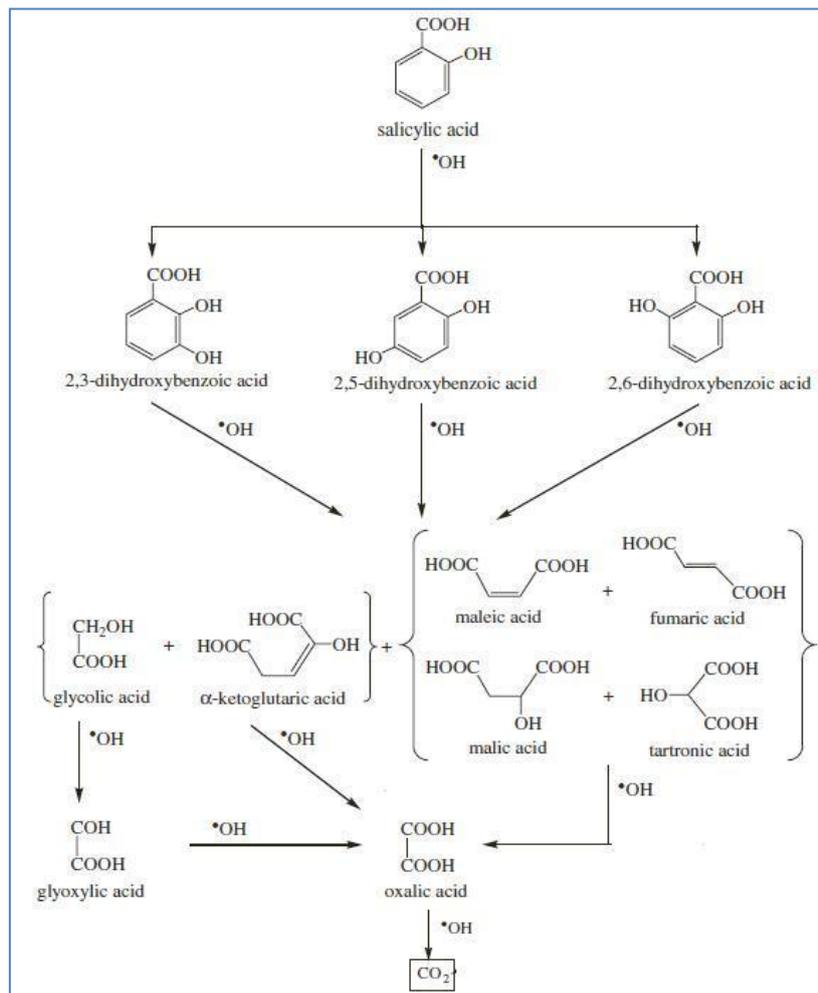


Figure I. 7 : Mécanisme de la réaction de l'acide salicylique avec les radicaux hydroxyles

(Guinea, et al., 2008).

La formation des produits intermédiaires lors de la dégradation des composés organiques peut donner naissance à des sous-produits plus toxiques que le polluant d'origine.

En l'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons, une réaction de recombinaison lacune/électron aura lieu à la surface ou à l'intérieur du catalyseur (Figure I.8). La recombinaison est une étape très rapide qui dure quelques picoseconde (Zaviska et al., 2009). Cette réaction peut être en compétition avec les réactions citées précédemment.

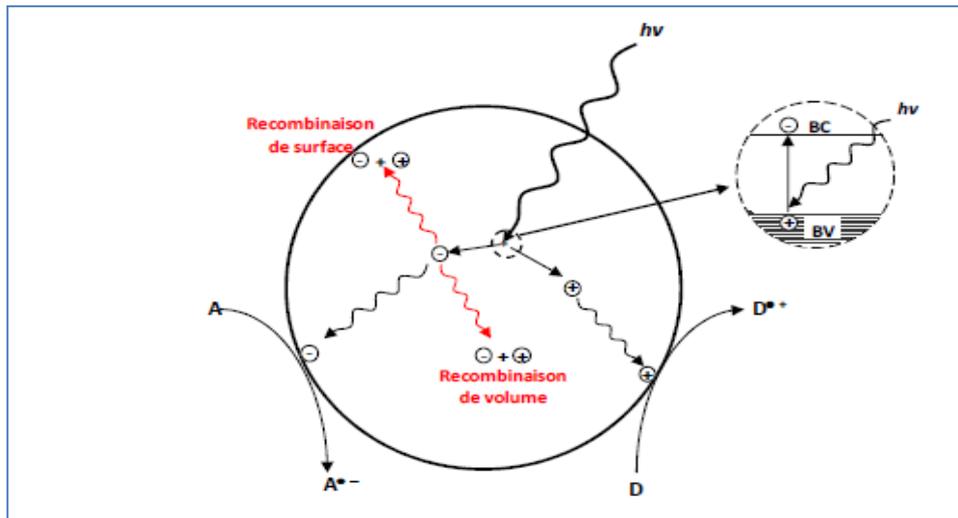


Figure I. 8 : Recombinaison lacune/électron à la surface et/ou à l'intérieur du catalyseur.

La recombinaison lacune/électron se fait suivant la réaction suivante :



I.3.3.1 Modèle de Langmuir-Hinshelwood

La cinétique de dégradation photocatalytique repose sur les hypothèses suivantes :

- Les sites d'adsorption possèdent la même énergie et la probabilité d'adsorption est proportionnelle au nombre de site non occupés,
- L'adsorption des espèces suit le modèle de Langmuir,
- Les vitesses d'adsorption r_{ads} et de désorption r_{des} sont proportionnelles au taux de recouvrement de la surface catalytique.

Sur une surface catalytique ou dans un matériau poreux, l'isotherme d'adsorption représente l'équilibre de partage entre la quantité adsorbée Q et la concentration à l'équilibre dans la phase fluide. Divers modèles existent dont le plus connu est celui de Langmuir.

Le modèle de Langmuir s'applique bien à la description des isothermes d'adsorption en photocatalyse.

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood suppose que l'adsorption-désorption des molécules est une étape rapide par rapport à la réaction chimique. L'adsorption-désorption n'est donc pas une étape limitante du schéma réactionnel.

La vitesse globale apparente r_a de la dégradation photocatalytique suivant le modèle de Langmuir-Hinshelwood est donné par l'expression :

$$r_a = r = k_r \frac{KC_s}{1 + KC_s} \quad (I.2)$$

Où k_r est la constante cinétique apparente de la réaction photocatalytique, K la constante d'adsorption et C_s la concentration en polluant à la surface du catalyseur.

I.3.3.2 Diffusion du polluant vers la surface catalytique

La dégradation des molécules d'acide salicylique à la surface de TiO_2 provoque une chute de la concentration sur cette surface et crée un gradient de concentration entre le milieu réactionnel (C_m) et la surface catalytique (C_s). (Figure I.9).

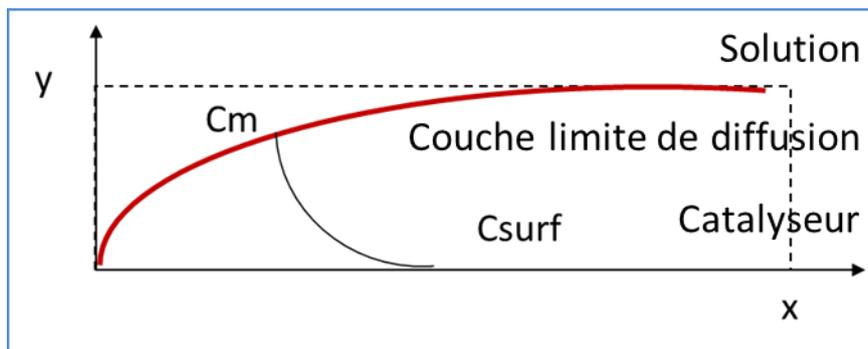


Figure I. 9 : Schéma du principe d'une couche limite de diffusion.

La densité de flux de matière N_D entre le fluide et la surface, à travers la couche limite, peut se mettre sous la forme (Villiermaux, 1993) :

$$N_D = k_D(C_m - C_s) \quad (I.3)$$

k_D est le coefficient de transfert de matière externe (m/s). Il peut être estimé à partir de corrélations reliant les nombres de Sherwood Sh , de Reynolds Re et de Schmidt Sc :

$$Sh = \frac{k_D l_c}{D_m} \quad (I.4)$$

$$Re = \frac{\rho U d}{\mu} \quad (I.5)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m} \quad (I.6)$$

Avec :

- l_c est une dimension caractéristique du catalyseur ou du réacteur,
- d est le diamètre de la conduite dans laquelle circule le fluide,
- ρ et μ sont respectivement la masse volumique et la viscosité dynamique du fluide,
- D_m est le coefficient de la diffusivité moléculaire de l'espèce qui diffuse,
- U est la vitesse moyenne du fluide dans le réacteur.

Le nombre de nombre de Sherwood peut être corrélé aux nombres de Reynold et de Schmidt :

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (I.7)$$

La diffusion des réactifs à travers la couche limite peut être une étape limitante. On parle alors d'une limitation par le transfert de matière externe. Ceci se produit quand le processus de consommation à la surface catalytique est rapide devant celui de diffusion externe ($C_m \gg C_s$).

I.3.4 Réacteurs photocatalytiques

Dans cette partie nous ne présenterons que les réacteurs photocatalytique avec du catalyseur déposé.

I.3.4.1 Réacteurs en système fermé

Les réacteurs conçus pou la dépollution de l'eau fonctionnent généralement en systèmes fermés. La figure I.10 (Zahraa *et al.*, 2006) illustre ce mode de fonctionnement .

La Figure I.10 représente un réacteur du laboratoire servant aux tests des dégradations photocatalytiques de différents polluants.

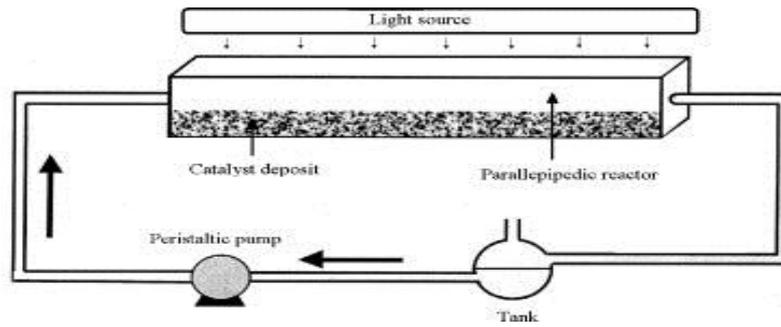


Figure I.10 : Schéma d'un montage du laboratoire pour les tests photocatalytique au LRGP (Zahraa et al., 2006).

I.3.4.2 Réacteurs solaires

Les réacteurs solaires sont constitués de tubes en verre dans lesquelles circule le fluide à traiter. Le catalyseur est fixé sur des cylindres dans les tubes (réacteur annulaire). Afin d'augmenter l'absorption de lumière, des concentrateurs sont placés en dessous des tubes (figure I.11).

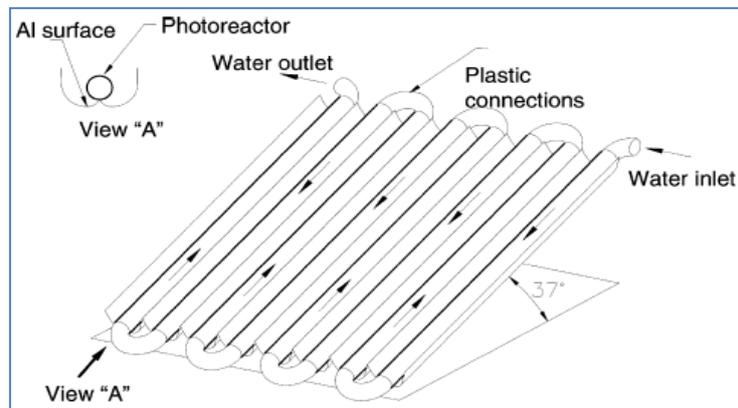


Figure I.9 : Système avec concentrateur de lumière (Malato et al., 2002).

A la plateforme solaire d'Almería, un réacteur a été conçu à partir d'un lit catalytique fixe sur lequel ruisselle la solution à traiter. Le montage du réacteur est représenté sur la Figures I.12. Ce réacteur est dénommé « Thin Film Fixed Bed Reactor (TFFBR) ».

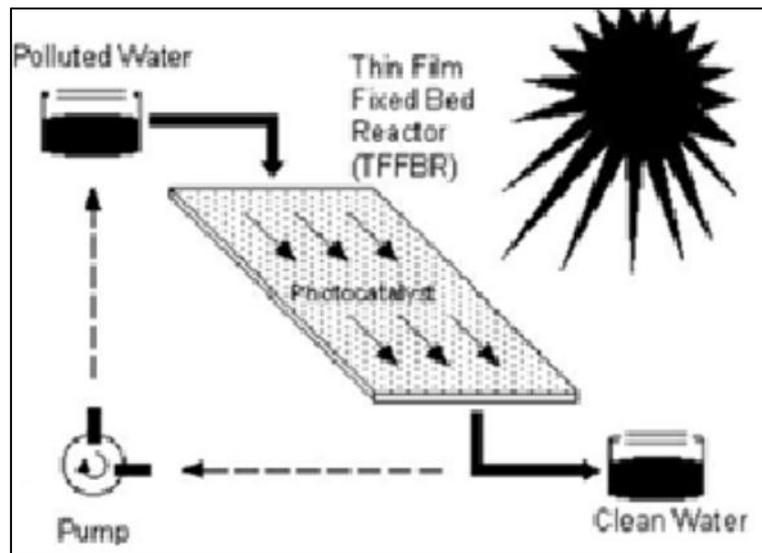


Figure I.10 : Réacteurs à lit de catalyseur déposé TFFBR: Schéma du procédé (Bahnemann, 2004).

I.4 Microréacteurs

Depuis les quinze dernières années, des progrès considérables dans le développement des systèmes miniaturisés ont été mis en évidence, alors que les procédés de grandes dimensions (réacteur, séparateurs, échangeurs, etc.) n'ont pas beaucoup évolués et dans certains cas leur utilisation est dangereuse. Les chercheurs envisagent donc de reconstituer un procédé de fabrication de plusieurs opérations unitaires dans un petit volume ($V=1\text{m}^3$) (Ehrfeld *et al.*, 1999).

D'autre part l'intensification des transferts consiste, grâce à une utilisation pertinente de la microfluidique, à effectuer la structuration des procédés (Commengé *et al.*, 2004). Il s'agit d'adapter les dimensions du procédé aux temps caractéristiques des processus limitants.

Grâce à leur faible dimension de l'ordre de quelques micromètres à quelques dizaines de millimètres, les microsystèmes sont caractérisés par un grand rapport surface sur volume. Les microréacteurs représentent donc une voie envisageable pour l'intensification des réactions de dégradation photocatalytique (Van Gerven *et al.*, 2007). Certains microréacteurs photocatalytiques sont constitués par des canaux ouverts, gravés dans un matériau, puis fermés par recouvrement d'une vitre transparente pour permettre le passage de la lumière.

La figure I.13 montre un microréacteur monocanal (50 mm X 500 μm et 100 μm de profondeur) conçu par Matsushita *et al.* (2008).



Figure I.11 : Microréacteur photocatalytique monocanal droit (Matsushita *et al.*, 2008).

La fabrication de microréacteurs fait appel à quelques techniques maintenant bien maîtrisées dont la microphotolithographie, l'usinage et le prototypage rapide.

I.4.1 Photolithographie

La photolithographie est une technique issue de l'électronique. Elle permet essentiellement de construire des motifs sur le silicium mais elle est applicable également à d'autres matériaux, tel que le verre (Takei *et al.*, 2005).

Le principe de la fabrication est présenté sur la figure I.12 (Danel, Techniques de l'Ingénieur). Il repose sur une méthode de sensibilisation à travers un masque opaque aux UV. Seules les zones exposées sont détruites et le motif correspondant aux zones cachées est révélé.

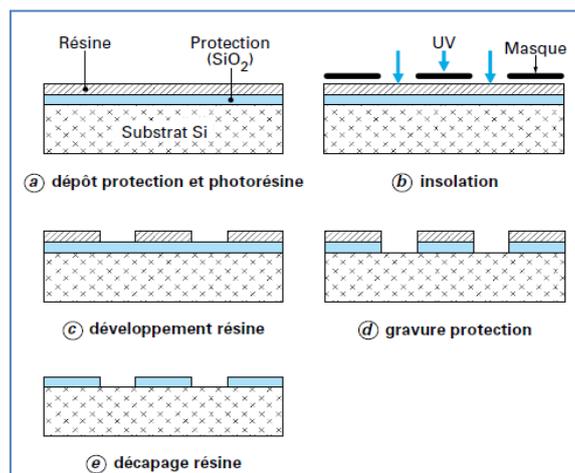


Figure I. 12 : Etapes de la microphotolithographie (Danel, Techniques de l'Ingénieur).

I.4.2 Usinage mécanique de précision

Il est possible de structurer la surface d'un métal en gravant des canaux de sections rectangulaires. Des techniques de fraisage, de perçage et de tournage ont été adaptées à des échelles de l'ordre de la centaine de micromètres. La figure I.13 (Matsushita *et al.*, 2008) montre une plaque de quartz gravée par micro-fraisage.

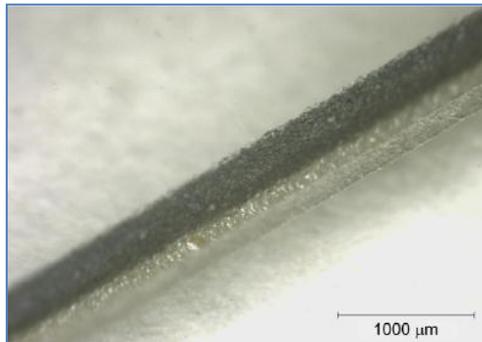


Figure I. 13 : Microcanal (Matsushita *et al.*, 2008).

I.4.3 Prototypage rapide

Le prototypage rapide permet de réaliser des modèles et de fabriquer des formes complexes que les procédés classiques d'usinage ne peuvent réaliser. Nous allons présenter ici le procédé de fabrication par la stéréolithographie qui sera utilisé pour la fabrication de certains de nos microréacteurs photocatalytiques.

I.4.3.1 Elaboration du modèle 3D

Un modèle du microréacteur est préalablement créé à l'aide d'un logiciel de conception assisté par ordinateur (CAO). Dans cette étude, les modèles CAO (Figure I.16) ont été dessinés avec le logiciel TOP Solid (Missler Software). Après avoir effectué une opération de maillage, l'objet est décrit sous la forme d'un polyèdre à facettes triangulaires. Le format de l'objet à facettes triangulaires s'appelle stl (stéréolithographie). La figure I.14 représente la géométrie du microréacteur.

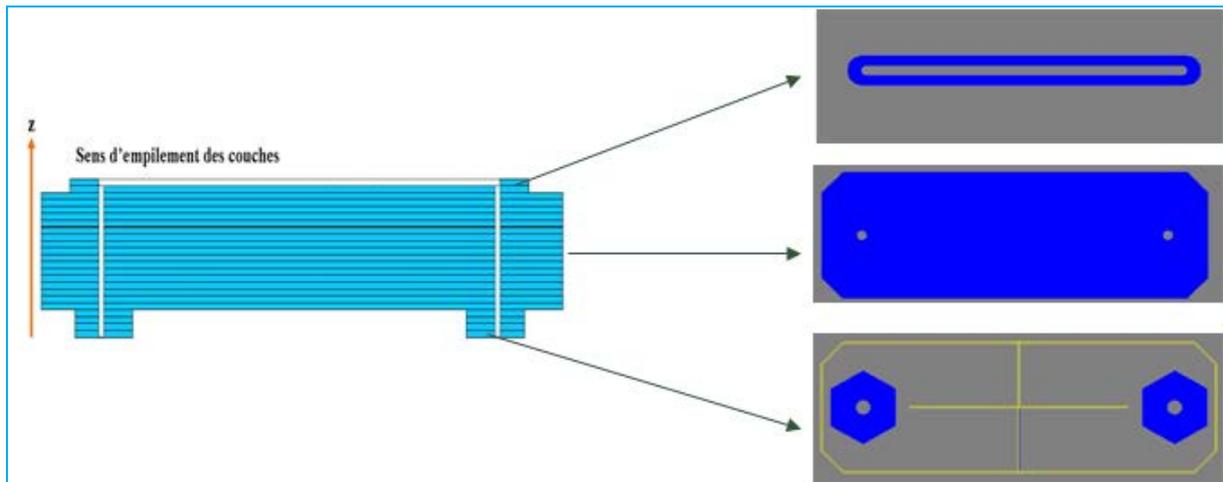


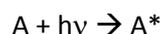
Figure I. 14 : Modèle CAO conçu avec le logiciel Top Solid avec une représentation géométrique en 3D et en 2D pour chaque couche.

L'objet est ensuite reconstitué par le traçage du motif de chaque couche dans un matériau donné.

I.4.3.2 Procédé de stéréolithographie

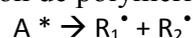
En stéréolithographie classique (André *et al.*, 1984, 1994), le matériau de base utilisé est une résine photosensible, acrylate ou époxyde. La résine est polymérisée par irradiation à l'aide d'un faisceau laser UV piloté par ordinateur (Corbel, 1994). L'absorption du faisceau laser n'a lieu qu'en surface sur une très faible profondeur correspondant à la concentration des amorceurs présents dans la solution. La polymérisation dépend de la nature de la résine, de la puissance et de la vitesse de balayage du faisceau laser.

Dans le cas du mécanisme de photopolymérisation radicalaire, celui-ci met un jeu un photoamorceur qui se décompose en radicaux libres sous l'effet des radiations lumineuses. Cette étape d'amorçage de la réaction se fait par voie photochimique. L'amorceur A absorbe une énergie suffisante pour atteindre un état excité instable A* du photoamorceur :

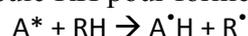


Selon la nature de l'amorceur et son environnement, deux processus de formation de radicaux primaires sont à envisager à partir de l'état excité instable A* :

- Il peut se décomposer en deux espèces radicalaires dont l'une au moins est capable d'amorcer la réaction de polymérisation :



- ou réagir avec une molécule RH pour former une espèce réactive R' :



Après l'étape d'amorçage, les radicaux libres réagissent avec le monomère ou l'oligomère pour former une chaîne linéaire ou réticulée, selon la nature de la résine.

Une machine de stéréolithographie comprend une cuve contenant le monomère liquide surmontée de miroirs galvanométriques qui vont guider le faisceau laser. Les plus utilisés sont de type, hélium-cadmium (He-Cd ; 325 nm), laser argon ionisé (Ar^+ ; 351 et 363 nm) ou Nd:YVO₄ laser YAG triplé (355nm).

Dans le cas de la stéréolithographie à balayage vectoriel, le faisceau laser va dessiner le motif d'une couche point par point, en commençant par les contours du motif.

L'objet est construit sur une plate-forme immergée dans le photopolymère en superposant les couches. Après chaque passage du faisceau laser sur une couche, l'objet en construction descend d'une épaisseur de couche, généralement 100 μm , grâce à un moteur de translation suivant l'axe z (Figure I.15).

Il est très important que l'épaisseur polymérisée soit légèrement supérieure à l'épaisseur de la résine déposée pour assurer une bonne adhérence avec la couche précédente.

La présence d'une surépaisseur peut mener à une déformation de l'objet ou même à une délamination des couches provoquant la destruction de l'objet en cours de fabrication. C'est pourquoi un racleur effectue un aller-retour à la surface de la résine juste avant l'irradiation afin d'obtenir une surface aussi plane et uniforme que possible. De plus, cela évite d'attendre trop longtemps la relaxation de la résine ce qui augmenterait considérablement le temps de fabrication. Pendant la fabrication, le niveau de liquide doit rester constant afin de garder un diamètre de focalisation constant à la surface de la résine.

A la fin de la fabrication, la pièce est désolidarisée de la plate-forme, nettoyée avec un solvant et placée dans un four UV afin d'achever la polymérisation (post-traitement).

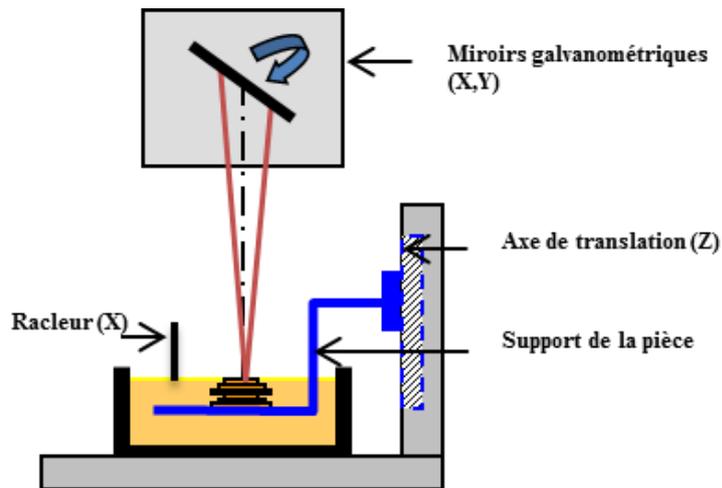


Figure I. 15 : Principes de fabrication d'un objet par stéréolithographie.

I.5 Conclusion de l'étude bibliographique

La photocatalyse est une technique d'oxydation avancée reposant sur l'excitation d'un semi-conducteur par la lumière UV. Cette technique permet de dégrader la plupart des molécules organiques. Le semi-conducteur le plus utilisé est le dioxyde de titane.

La cinétique de la dégradation photocatalytique peut être décrite à partir de modèles cinétiques de catalyse hétérogène classique, comme le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Pour éviter une étape de séparation des particules catalytique de l'effluent à traiter, il est préférable de déposer le catalyseur sur un support.

Afin de réduire ces limitations, l'utilisation de microréacteurs est envisagée avec une miniaturisation qui devrait réduire les temps de transfert de matière. Par ailleurs, ceci favorise l'augmentation du rapport de la surface catalytique sur le volume du réacteur.

La stéréolithographie, technique de prototypage rapide, est bien adaptée à la fabrication et la structuration du support catalytique. Nous allons présenter dans la partie suivante les techniques expérimentales mises en œuvre pour la conception, la fabrication et la caractérisation de nos réacteurs.

Chapitre II :

Techniques expérimentales

II.1 Introduction

Ce chapitre décrit le dispositif expérimental permettant de réaliser la réaction de dégradation photocatalytique dans les microréacteurs ainsi que la technique de fabrication des microréacteurs. Ceux-ci ont été fabriqués, soit par la stéréolithographie (microréacteurs en polymère), soit par usinage de précision (microréacteurs en inox, aluminium et acier) avec un microcanal d'un diamètre de l'ordre du millimètre, dans lequel est déposé le catalyseur TiO_2 . La seconde partie du chapitre s'intéresse au polluant modèle choisi, soit l'acide salicylique et la méthode d'analyse par chromatographie liquide haute performance (HPLC). La dernière partie porte sur la technique de la distribution de temps de séjour dans les microcanaux afin mieux comprendre leurs comportements hydrodynamiques.

II.2 Dispositif expérimental de la Photocatalyse

Le dispositif expérimental est constitué d'un microréacteur siège de la réaction photocatalytique, d'une lampe UV qui permet d'irradier le microcanal et d'un pousse seringue assurant l'alimentation du microréacteur avec une solution aqueuse d'acide salicylique de concentration C_e connue.

La photographie du montage expérimental servant à l'étude de la photodégradation de l'acide salicylique est représentée sur la figure II.1.

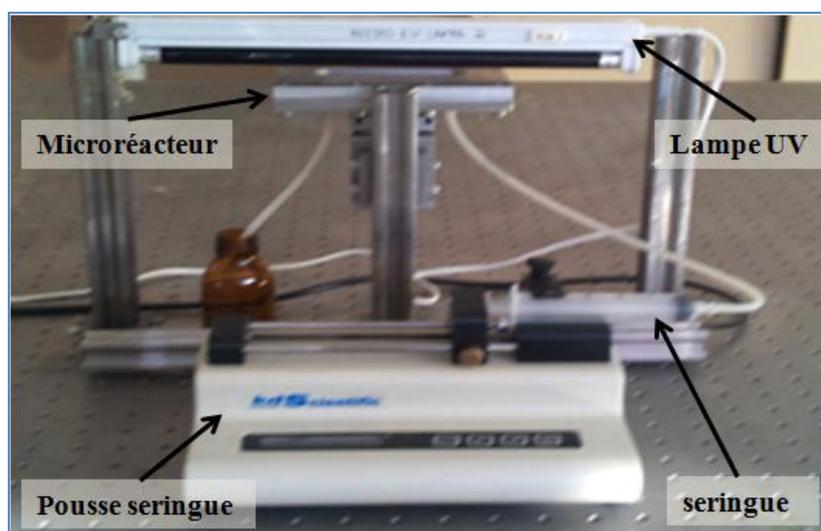


Figure II. 1 : Montage expérimental de la dégradation photocatalytique dans un microréacteur.

Le flux de sortie est collecté dans un flacon, pendant des intervalles de temps réguliers, afin de recueillir un échantillon pour l'analyser par chromatographie liquide haute performance

(HPLC). Le temps de la prise d'échantillon varie en fonction du débit d'alimentation, pour assurer une quantité suffisante et mesurable.

II.2.1 Fabrication et imprégnation du microréacteur

II .2.1.1 Fabrication du microréacteur par stéréolithographie

Nous avons fabriqué des microréacteurs en polymère par un appareil de stéréolithographie du laboratoire équipé d'un laser (UV Nd:YVO4 YAG) triplé émettant à 355 nm (Figure II.2). (Corbel, 2011 ; Furman *et al.*, 2007).



Figure II. 2 : Vue d'ensemble de la machine de stéréolithographie du laboratoire.

La machine de stéréolithographie (Figure II.3) comprend une cuve thermostatée contenant le polymère liquide où est focalisé le laser et défléchi à la surface de la résine. Dans le cas de la stéréolithographie à balayage vectoriel, le faisceau laser va dessiner le motif d'une couche point par point, en commençant par les contours du motif puis effectuer le remplissage à l'intérieur des contours.

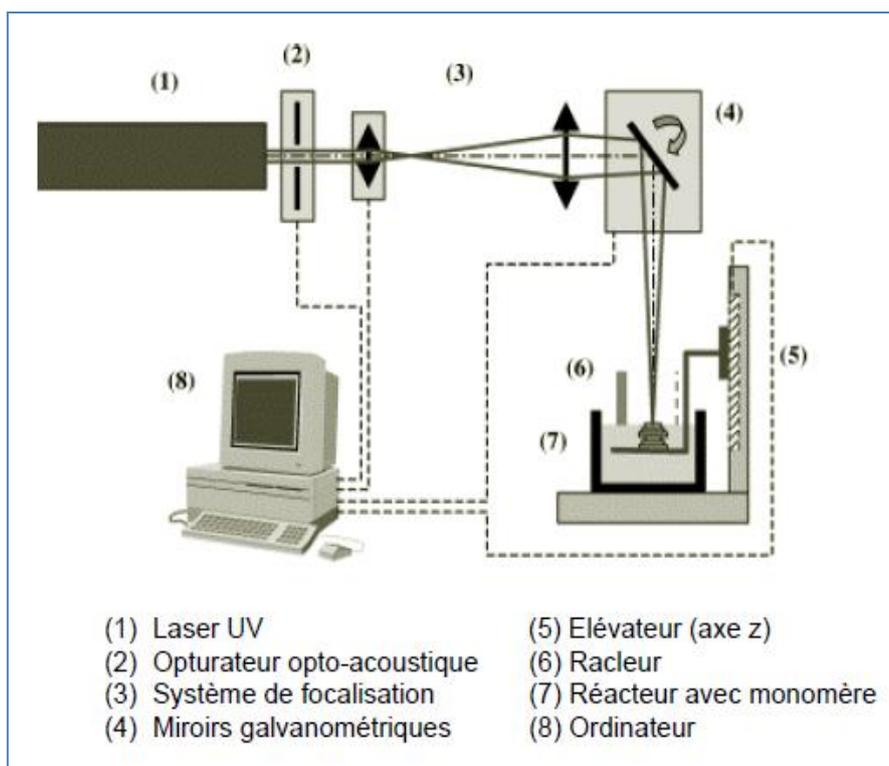


Figure II. 3 : Schéma de la machine de stéréolithographie du laboratoire.

Le microréacteur est construit sur la plate-forme juste en-dessous de la surface. Après chaque polymérisation d'une couche, l'objet descend d'une épaisseur, généralement 100 microns, grâce à un élévateur (direction z), pour permettre l'empilement des couches (Figure II.3) sur la plate-forme.

A la fin de la fabrication, la pièce est désolidarisée de la plate-forme, nettoyée avec un solvant et placée dans un four UV afin d'achever la polymérisation (post-traitement).

Dans un premier temps, nous avons fabriqué différentes géométries de microréacteurs (largeur, longueur et hauteur) pour étudier l'activité photocatalytique en fonction des dimensions caractéristiques du microcanal.

La figure II.4 représente une vue en perspective du réacteur conçu par une conception assistée par ordinateur (C.A.O, TopSolid) et la figure II.5 est une photographie du microréacteur final fabriqué par stéréolithographie.

Le profil du canal est conçu de telle manière que la partie supérieure puisse être irradiée à travers une lame de verre transparente aux UV. D'autre part, la lame recouvre le canal d'écoulement afin d'assurer son étanchéité.

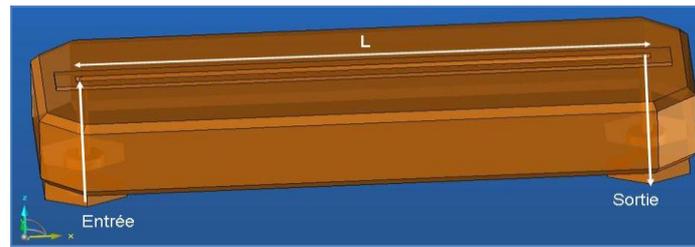


Figure II. 4 : Vue 3D en perspective d'un réacteur photocatalytique.

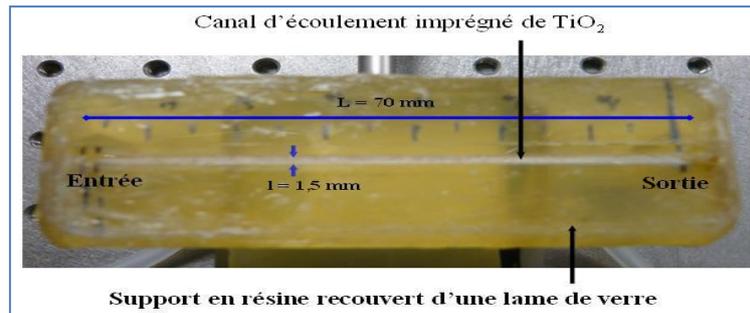


Figure II. 5 : Photo d'un réacteur photocatalytique fabriqué par stéréolithographie.

Le tableau II.1 regroupe les dimensions caractéristiques des microréacteurs fabriqués par stéréolithographie. Une partie de ses réacteurs ont déjà été testés dans le cadre d'une thèse précédente (Charles, 2012) ; dans le cadre de ce travail nous avons vérifié les résultats sur de nouveaux réacteurs et en particulier sur de nouveaux réacteurs métalliques (voir paragraphe suivant).

Tableau II.1 : Dimensions caractéristiques des microréacteurs
(Thèse INPL G. Charles (Charles, 2012).

	Largeur l (mm)	Profondeur h (mm)	Longueur L (mm)	Volume V (mm ³)
R1	1	0,5	70	35
R2	2	0,5	70	70
R3	1,5	0,5	70	52,5
R4	1,5	0,75	70	78,75
R5	2	1	70	140

II.2.1.2 Fabrication du microréacteur par usinage de précision

Des microréacteurs en métal (inox ou aluminium) ont été fabriqués par usinage de précision (Figure II.6). Le canal a été creusé via des fraises en carbure de tungstène de diamètres allant de 0,3 à 2 mm avec une vitesse de rotation de 50000 trs/min.



Figure II. 6 : Microréacteur Rinox fabriqué par usinage de précision.

Le microréacteur en inox est formé de deux compartiments facilement démontables avec une lame de verre placée entre les deux plaques pour que le microcanal puisse être irradié.

Les dimensions caractéristiques du microréacteur Rinox sont regroupées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Dimensions caractéristiques Rinox.

Largeur l (mm)	Profondeur h (mm)	Longueur L (mm)	Volume V (mm ³)
1,5	0,5	70	52,5

II .2.1.3 Imprégnation du canal du microréacteur

La surface du microcanal est imprégnée par une solution acidifiée de TiO₂ (P25, Degussa) de concentration 4 g /L et de pH=3 (Figure II.7). Le pH est maintenu à cette valeur avec de l'acide nitrique qui permet de stabiliser les particules de TiO₂. Etant chargées positivement, les particules de TiO₂ portent des charges positives et se repoussent entre elles évitant ainsi la formation des agglomérats (Dorion, 1996).



Figure II. 7 : Microcanal du Rinox imprégné de catalyseur.

La suspension de TiO_2 peut contenir différentes proportions en éthanol. La figure II.8 montre que la quantité de TiO_2 déposée par unité de surface varie peu en fonction du pourcentage d'éthanol.

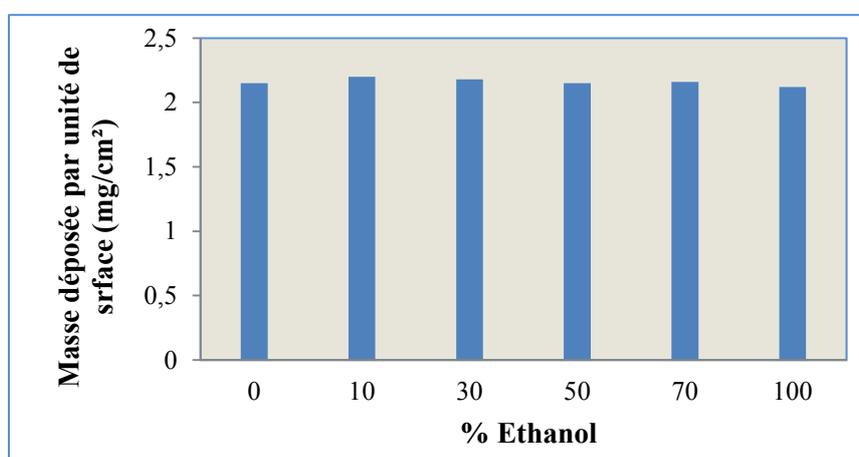


Figure II. 8 : Masse de TiO_2 déposée par unité de surface en fonction du pourcentage d'éthanol.

Les microréacteurs ont été imprégnés à partir de la suspension eau/éthanol décrite précédemment. Le microcanal est entièrement rempli par la suspension de catalyseur (30% éthanol). Après chaque remplissage, le microréacteur est placé dans une étuve à 80 °C pendant une heure pour sécher le dépôt. Cette opération de remplissage/séchage est effectuée quinze fois. Ensuite, le canal est rincé avec de l'eau pure pour éliminer les grains de catalyseurs non accrochés au support. L'imprégnation du TiO_2 va dépendre des propriétés de surface du support catalytique. En effet, les supports en résine sont hydrophobes, alors que ceux en aluminium et inox sont plutôt hydrophiles.

La charge massique, de l'ordre de 2 mg/cm², est largement supérieure à la charge seuil de 1,5 mg/cm² (Furman, 2006). Au-delà de ce seuil, la réactivité photocatalytique ne dépend plus de la masse de catalyseur déposé.

L'étude des propriétés de mouillage des suspensions aqueuses de TiO_2 contenant différentes proportions d'éthanol (Roques-Carmes *et al.*, 2009) montre que l'angle de contact d'une suspension aqueuse est de 55° (Figure II.9) sur un support en résine.

Bien que l'étalement de la goutte de suspension aqueuse soit relativement faible, il est meilleur en présence de 30 % d'éthanol. Le dépôt sera plus homogène avec une telle solution.

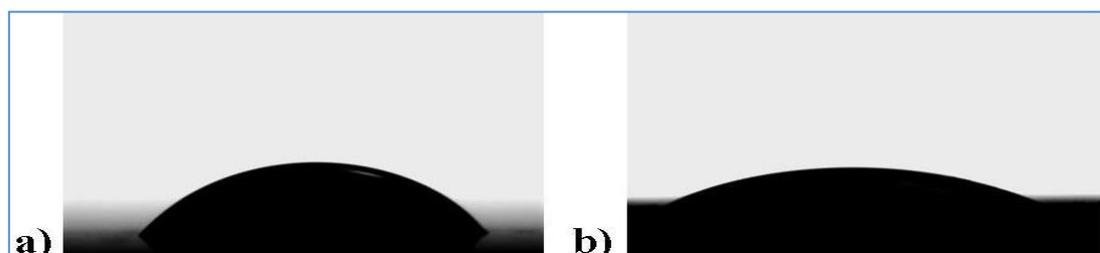


Figure II. 9 : Influence de l'éthanol sur l'étalement de la suspension de TiO_2 à la surface du polymère : a) Suspension aqueuse ; b) Suspension avec 30 % volumique d'éthanol.

Afin de caractériser la surface du catalyseur (TiO_2), nous avons estimé l'épaisseur de la surface par un profilomètre optique UBM équipé d'une sonde microfocus (Figure II.10). L'épaisseur moyenne du film de TiO_2 varie entre 8 et 10 μm .

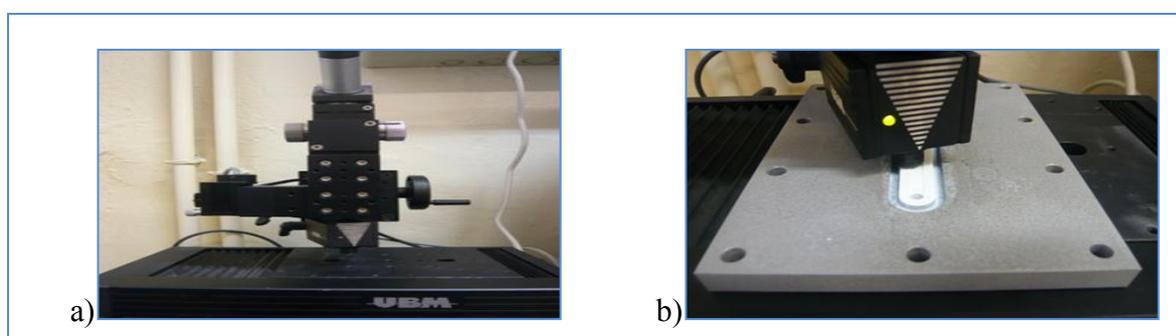


Figure II. 10 : Photographie du profilomètre avec : a) vue d'ensemble, b) détail de la tête de mesure équipée d'une lentille dynamique de focalisation à la surface de l'échantillon.

II.2.2 Caractéristiques de la lampe UV

Le canal est irradié par une lampe UV (tube F8 T5BLB 8W, Philips) dont la longueur d'onde est centrée autour de 365 nm et les caractéristiques géométriques sont de 15,2 mm pour le diamètre et 260 mm pour la longueur. L'intensité lumineuse reçue par le microcanal est ajustée par le déplacement vertical de la position du canal par rapport à la surface externe de la lampe ; elle est mesurée à l'aide d'un Radiomètre VLX 365 (Vilber Lourmat)

(Figure II.11). Le microréacteur est isolé dans une enceinte opaque afin d'éviter des perturbations provenant de la lumière ambiante.

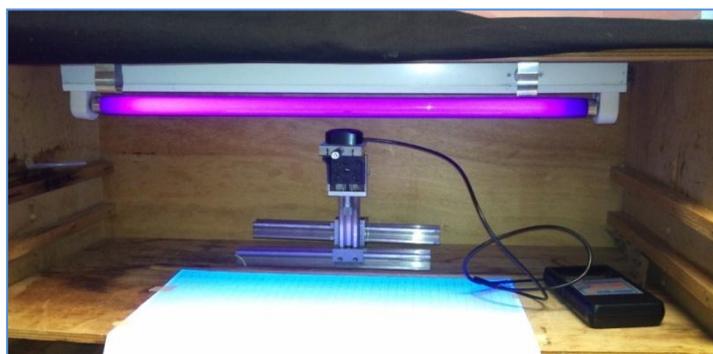


Figure II. 11 : Schéma de principe de mesure de l'intensité lumineuse.

La variation de l'intensité reçue par le capteur du radiomètre, en fonction de la distance L_d (distance entre la paroi externe de la lampe et le capteur) et de la position x le long de l'axe de la lampe est représentée sur la figure II.12.

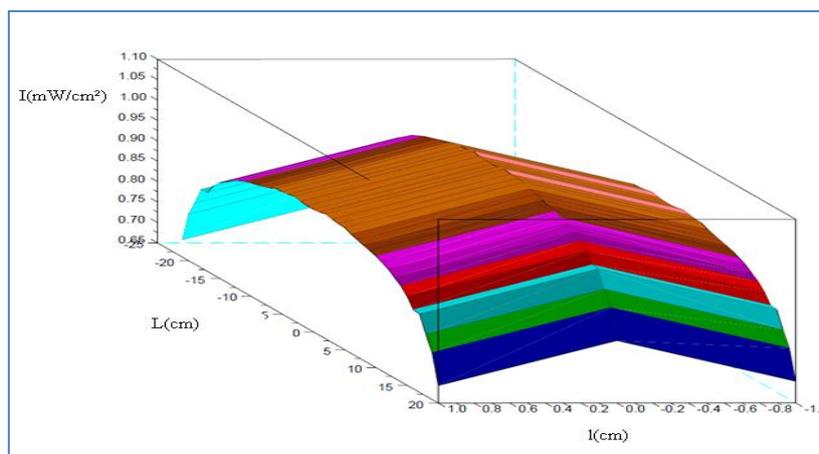


Figure II. 12 : Distribution spatiale de l'intensité d'irradiation du tube pour une distance fixe de la lampe L_d .

On remarque une diminution de l'irradiation aux extrémités du tube et une variation moindre au centre de l'axe. Pour les expériences de photocatalyse, nous avons aligné le réacteur et l'axe de la lampe en prenant comme origine pour l'axe des abscisses le milieu de la lampe. L'intensité reçue par le canal est pratiquement constante et nous avons considéré que l'illumination du canal était homogène comme le montre la figure II.13.

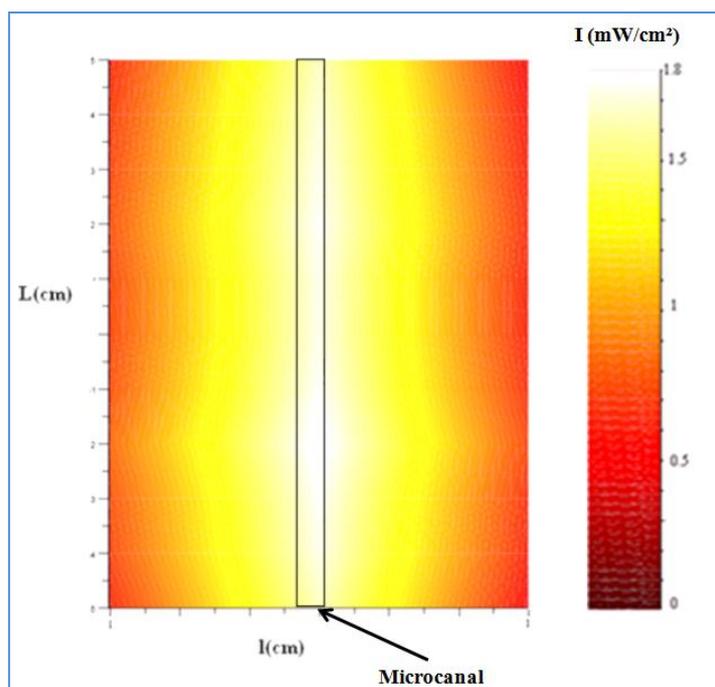


Figure II. 13 : Distribution de la lumière dans un plan à une distance $L_d = 10$ cm de la lampe UV.

II.2.3 Pousse seringue

Le pousse seringue est un système à vis qui permet d'alimenter le microréacteur par la solution du polluant. La gamme de débit volumique mesurée s'étale de 2,5 mL/h à 20 mL/h. Une consigne permet de fixer débit dans le pousse seringue. La reproductibilité de la mesure des débits est de l'ordre de 10 %.

II.3 Réactif chimique utilisé

Nous avons choisi, comme polluant modèle, l'acide salicylique qui est bien connu au laboratoire et dans la littérature, mais peu étudié dans des microréacteurs. L'acide salicylique est un composé organique, de formule brute $C_7H_6O_3$ qui est l'un des trois isomères de l'acide hydroxybenzoïque. Il est formé d'un noyau benzénique substitué par un groupement carboxyle et un groupement hydroxyle en position ortho (Figure II.14).

Nous avons utilisé un produit dont la pureté est supérieure à 99 % (Fluka). A l'origine sous forme de poudre, il est dissout dans de l'eau ultra-pure de résistivité 18,2 M Ω .

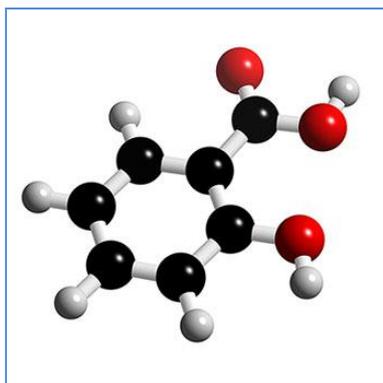


Figure II. 14 : Acide salicylique.

II.4 Technique d'analyse

Le suivi de la concentration en acide salicylique a été effectué par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC, Shimadzu) comprenant une pompe à double pistons LC-20AT et une unité d'analyse spectrophotomètre (UV/Visible SPD-20A). L'unité d'analyse est équipée d'une vanne d'injection manuelle (RHEODYNE modèle 7725i), d'une boucle d'échantillonnage de 20 μL et d'une colonne de séparation LiChrosorb® RP-18, de longueur 250 mm, de diamètre interne 4,6 mm, avec une taille des pores de 5 μm . Elle est précédée d'une colonne, cartouche de garde de même type, de longueur 10 mm.

Le détecteur UV/VIS mesure l'absorbance à une longueur d'onde égale à 295 nm.

La phase mobile utilisée est un mélange de méthanol (Prolabo, pureté de 99,8 %), d'eau pure et d'acide ortho-phosphorique (SDS, pureté de ≥ 84 %) de compositions respectives 70 %, 29,9 % et 0,1 %. La phase mobile est acidifiée afin que l'acide salicylique reste sous sa forme non dissociée.

Le signal de l'acide salicylique enregistré par le détecteur, est un pic qui apparaît au temps de rétention d'environ cinq minutes (Figure II.15). L'aire des pics varie linéairement avec la concentration en acide salicylique. Le logiciel GALAXIE permet un étalonnage automatique, en introduisant l'aire des pics de solutions de concentration connue.

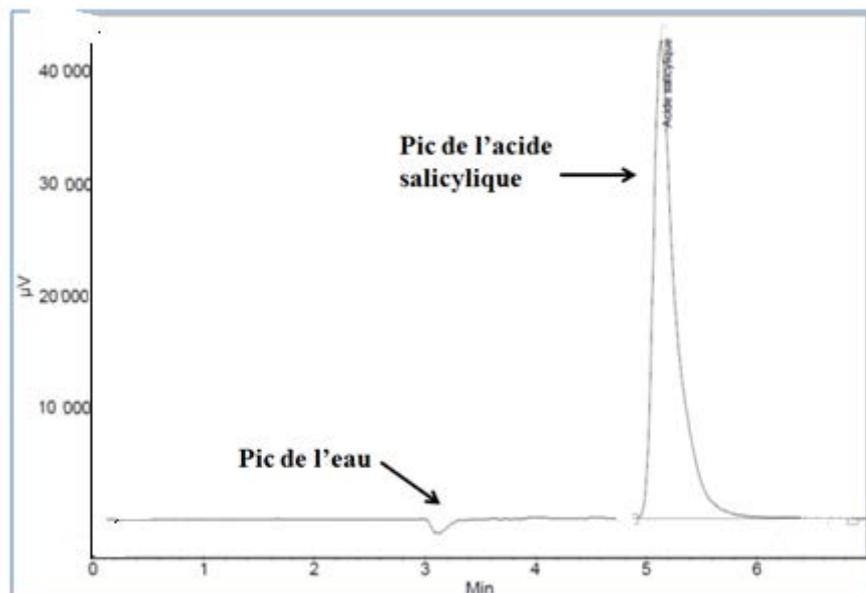


Figure II. 15 : Signal UV de l'acide salicylique enregistré à la sortie du détecteur SPD-20A de la Chromatographie liquide HPLC (SHIMADZU).

II.5 Répétabilité des mesures

La répétabilité des mesures est exprimée par le paramètre CV (coefficient de variation) qui caractérise la plus petite dispersion possible des mesures à des conditions opératoires invariables (Feinberg, 2001). Le coefficient de répétabilité compare trois injections à des

concentrations d'acide salicylique différentes :

$$CV(\%) = \frac{\sigma}{\mu} * 100$$

Avec :

μ la moyenne des aires mesurées et σ l'écart-type.

Le tableau II.3 regroupe les résultats concernant trois injections d'une solution d'acide salicylique pour des concentrations de 4 mg/L, 8 mg/L et 10 mg/L.

Tableau II.3 : Répétabilité des mesures des concentrations par HPLC.

Injection	Aire ($\mu\text{V}\cdot\text{min}$)		
	10 mg/L	8 mg/L	4 mg/L
1	9723,5	7778,8	3986,6
2	9701,0	7601,0	4123,2
3	9812,5	7890,0	3921,5
μ ($\mu\text{V}\cdot\text{min}$)	9745,7	7756,6	4010,4
σ ($\mu\text{V}\cdot\text{min}$)	15,9	125,7	96,6
CV(%)	0,2	1,6	2,4

Le coefficient de variation CV est de l'ordre de 3% pour les faibles concentrations (<4 mg/L) et seulement 0,2% pour les fortes concentrations (>10 mg/L). La répétabilité des mesures est assez satisfaisante malgré une légère augmentation pour les faibles concentrations.

II.6 Caractérisation de l'hydrodynamique

Le comportement hydrodynamique du fluide dans le microcanal va influencer la cinétique de dégradation comme nous le verrons par la suite dans les chapitres III et IV. Il est donc important de caractériser l'écoulement dans le microcanal pour chaque microréacteur photocatalytique.

La détermination de la distribution des temps de séjour permet de mieux comprendre le comportement hydrodynamique des microréacteurs. Cette étude a été réalisée avec J.M. Commenge (ENSIC-LRGP).

La distribution de temps de Séjour (DTS) est un concept qui a été proposé par Danckwerts en 1953 (Danckwerts, 1953). Il permet de décrire par une approche systémique l'écoulement dans un réacteur. Les molécules arrivant dans un microréacteur peuvent rester plus ou moins longtemps avant d'en sortir. Le temps de séjour d'une molécule est défini comme le temps qu'elle passe au sein du réacteur.

Le dispositif expérimental (Figure II.16) nous a permis de suivre en continu l'absorbance de la solution de nigrosine à une longueur d'onde égale à 300 nm au moyen d'une fibre optique reliée à un détecteur de type Avantes.

La nigrosine, qui a les mêmes propriétés hydrodynamiques que le fluide, est détectable par spectrométrie UV/Visible.



Figure II. 16 : Dispositif de détermination de temps de séjour dans le microréacteur à l'aide d'un traceur par spectroscopie.

L'influence du débit sur les courbes de DTS a été étudiée dans différents microréacteurs. Les résultats seront présentés dans le chapitre III.

II.7 Conclusion sur les techniques expérimentales

Les microréacteurs mis au point pour étudier la réaction de dégradation photocatalytique sont fabriqués par stéréolithographie ou par usinage de précision et comportent un microcanal dont la surface est recouverte de TiO_2 (P25, Degussa) par une méthode d'imprégnation et de déposition.

La dégradation de l'acide salicylique est suivie par une méthode d'analyse HPLC. Cette étude est réalisée en faisant varier le débit volumique dans le microcanal entre 2,5 mL/h à 20 mL/h.

La caractérisation de l'écoulement par la détermination de la distribution des temps de séjour permettra de mieux comprendre le comportement hydrodynamique de l'écoulement du fluide dans le microréacteur. Une étude plus approfondie de l'hydrodynamique et son influence sur la dégradation photocatalytique sera présentée aux chapitres suivants III et IV.

Chapitre III :

Etude cinétique et modélisation

III.1 Introduction sur la réaction photocatalytique

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux de l'activité photocatalytique pour chaque microréacteur. La plupart des microréacteurs que nous avons testés, ont été fabriqués par stéréolithographie, à savoir les microréacteurs R1, R2, R3, R4 et R5. Les autres microréacteurs (Rinox et Ralum et Racier) ont été fabriqués, respectivement, en inox, en aluminium et en acier par usinage de précision.

L'efficacité de la dégradation de l'acide salicylique dans les microréacteurs dépend de plusieurs paramètres liés à la nature de la solution mais aussi aux dimensions du microcanal, siège de la réaction photocatalytique.

La dégradation photocatalytique de l'acide salicylique dépend de plusieurs facteurs :

- L'intensité lumineuse émise par les lampes,
- La géométrie du microcanal (longueur, largeur, profondeur),
- La concentration de la solution en polluant,
- Le débit d'écoulement de la solution d'acide salicylique,
- Le pH et la teneur en oxygène,
- Le support du catalyseur (aluminium, inox, photopolymère et acier).

Dans la deuxième partie, nous présentons une modélisation de la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique permettant de déterminer la constante cinétique k et la constante d'adsorption K du modèle de Langmuir-Hinshelwood (L.H.)

Afin de simuler nos résultats expérimentaux et de choisir le bon modèle de réacteur adapté au régime hydrodynamique d'écoulement, une étude comparative des différents modèles de réacteurs (piston parfait ou dispersif) sera menée. Nous voulons ainsi pouvoir simuler nos résultats dans toutes les conditions de débits et quelle que soit la géométrie du microréacteur. Ces résultats nous permettront de compléter les résultats acquis lors d'une thèse précédente (Charles, 2011) tant du point de vue expérimental avec les nouveaux réacteurs en inox, que d'un point de vue de la compréhension des phénomènes de couplage entre l'hydrodynamique et la cinétique.

III.2 Résultats expérimentaux et interprétations

La dégradation photocatalytique de l'acide salicylique a été réalisée dans cinq microréacteurs en polymère, dans un microréacteur en inox et un microréacteur en aluminium.

Le microcanal, siège de la réaction photocatalytique, présente les caractéristiques géométriques suivantes :

- L : Longueur de microcanal (constante pour tous les microréacteurs L= 70 mm),
- l : Largeur du microcanal (mm),
- h : Hauteur ou profondeur du canal (mm),
- V : Volume du canal $V = L \times l \times h$ (mm³),
- Sc : Surface imprégnée par le catalyseur $S_c = L (l + 2 \times h)$ (mm²),
- a : Surface catalytique par unité de volume $a = S_c/V$ (mm⁻¹).

Le tableau III.1 regroupe les dimensions caractéristiques des différents microréacteurs.

Tableau III. 1: Dimensions caractéristiques des différents microréacteurs.

	l (mm)	h (mm)	L (mm)	S _c (mm ²)	V (mm ³)	a= S _c /V (mm ⁻¹)
R1	1	0,5	70	140	35	4
R2	2	0,5	70	210	70	3
R3	1,5	0,5	70	175	52,5	3,3
R4	1,5	0,75	70	210	78,75	2,7
R5	2	1	70	280	140	2
Rinox	1,5	0,5	70	175	52,5	3,3
Ralum	1,5	0,5	70	175	52,5	3,3

III.2.1 Mode opératoire d'échantillonnage

Le pousse seringue, représenté sur la figure III.1, est rempli par une solution d'acide salicylique de concentration C_e égale à 10 mg/L. Une fois le débit fixé, il assure l'injection de la solution dans le microréacteur. La quantité recueillie à intervalles réguliers, est ensuite analysée par HPLC pour déterminer la concentration de sortie C_{so} à un temps donné que nous appellerons temps d'expérience. Ce temps noté t_{exp} correspond au temps moyen de la prise d'échantillon.

A partir de ces données on peut déterminer le taux de conversion de l'acide salicylique défini par :

$$X = 1 - \frac{C_{so}}{C_e} \quad (III.1)$$

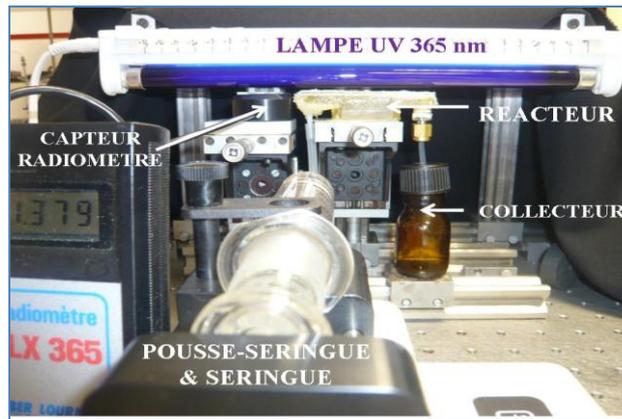


Figure III.1 : Photo du montage expérimental (Charles et al., 2011).

III.2.2 Influence de l'intensité lumineuse

Avant d'éclairer le microcanal pour déclencher la réaction photocatalytique, il est important de caractériser la période de mise en équilibre dans l'obscurité (en absence d'irradiation). Cette caractérisation, effectuée dans le microréacteur Rinox, est mise en évidence sur la figure III.2. La concentration de sortie C_{so} rapportée à la concentration d'entrée C_e est représentée en fonction du temps d'expérience t_{exp} .

La concentration de sortie C_{so} commence par décroître, ce qui correspond à une adsorption de l'acide salicylique sur le TiO_2 puis remonte pour atteindre une valeur de la concentration initiale du départ de l'expérience (C_e).

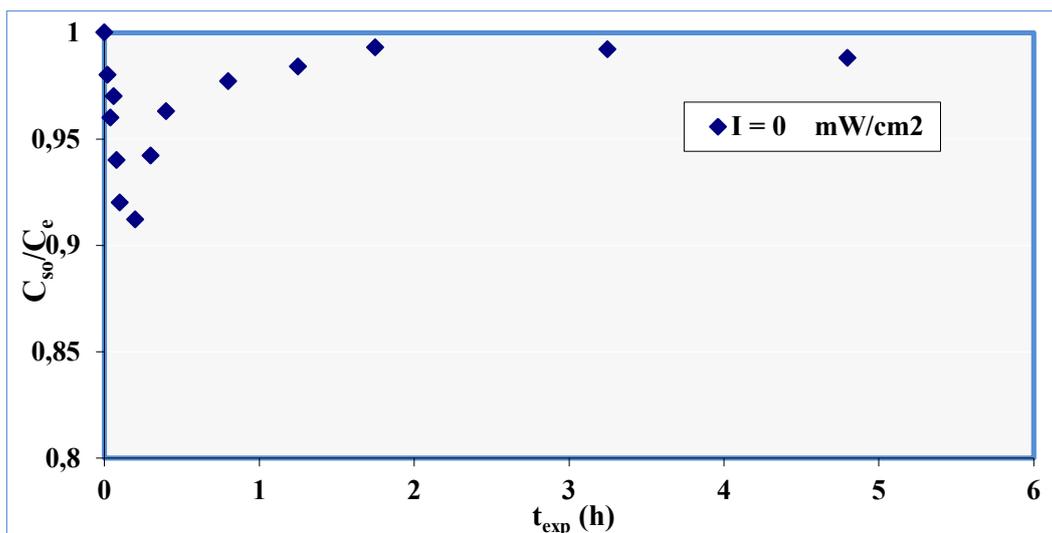


Figure III.2 : Variation de C_{so}/C_e en fonction du temps d'expérience dans Rinox, à un débit de 5 mL/h, en absence d'irradiation ; $C_e = 10$ mg/L.

Nous constatons que l'état d'équilibre est établi après un temps très long de 2h par rapport au temps de passage dans le microcanal qui est de l'ordre de la minute.

Lorsque le réacteur est éclairé (Figure III.3), la concentration C_{so} décroît très rapidement puis se stabilise à une valeur asymptotique plus basse que celle constatée en absence d'irradiation. Cela signifie, qu'en présence d'irradiation, le phénomène d'adsorption et de dégradation photocatalytique du polluant se déroulent simultanément et permet d'atteindre très rapidement un taux de conversion de 40% dans le microréacteur en inox (Rinox).

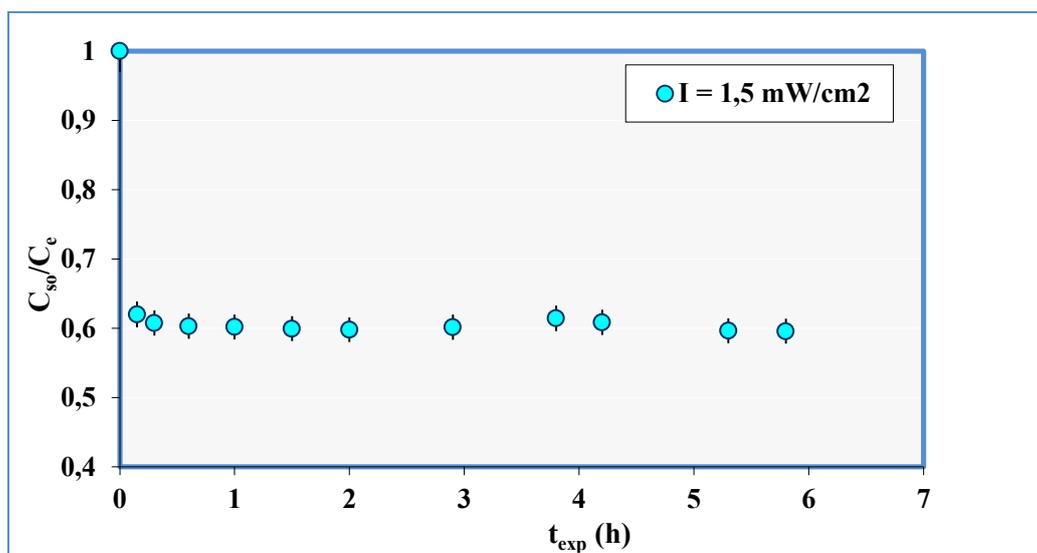


Figure III.3 : Variation de C_{so}/C_e en fonction du temps d'expérience dans Rinox à 5 mL/h, avec irradiation $I=1,5 \text{ mW/cm}^2$ et $C_e = 10 \text{ mg/L}$.

Lorsque le réacteur est irradié entre l'instant initial $t = 0$ et t_{exp} égal à 4 h (Figure III.4), la concentration C_{so} diminue rapidement puis se stabilise à une valeur asymptotique correspondant à la dégradation photocatalytique du polluant. Après l'arrêt de l'exposition à $t_{exp}= 4\text{h}$, la concentration de sortie C_{so} augmente rapidement pour atteindre de nouveau une valeur proche de 98% de la concentration d'entrée C_e . Ceci confirme la présence d'une réaction photocatalytique gouvernée par l'irradiation du catalyseur.

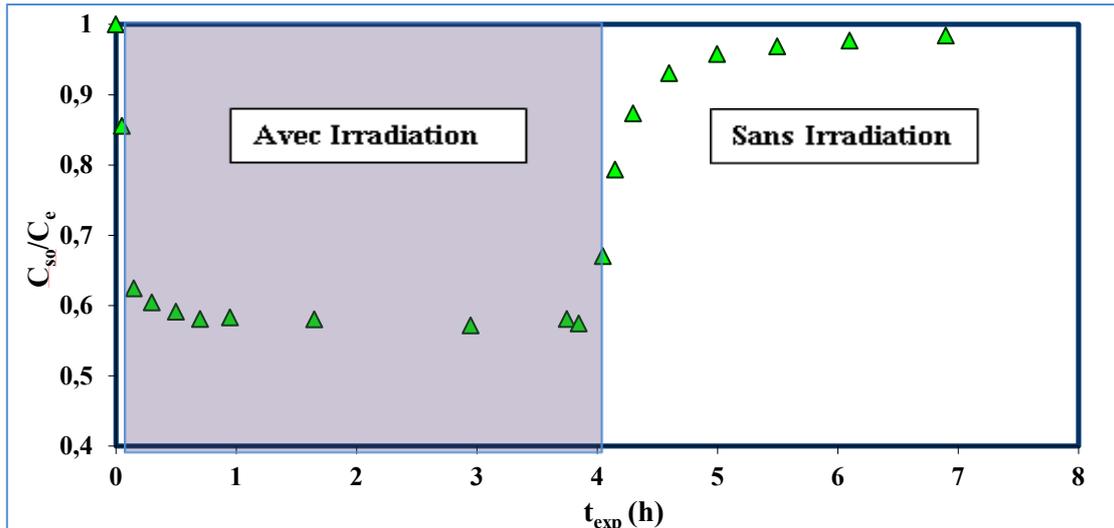


Figure III. 4: Variation de C_{so}/C_e en fonction du temps d'expérience dans Rinox, à 5 mL/h, avec irradiation $I = 1,5mW/cm^2$ pendant 4 h ; $C_e = 10$ mg/L.

La figure III.5 regroupe l'ensemble des résultats de l'irradiation lumineuse sur la dégradation photocatalytique du polluant avec et sans irradiation et pour différentes intensités.

En absence d'irradiation ($I=0$ mW/cm²), les molécules d'acide salicylique s'adsorbent sur le catalyseur (TiO₂) diminuant ainsi la concentration de sortie C_{so} . Ensuite la concentration de sortie remonte pour atteindre une concentration d'équilibre. La valeur asymptotique correspond à l'équilibre dynamique d'adsorption-désorption.

En présence d'irradiation ($I=1,5$ mW/cm²), une réaction photocatalytique se superpose aux phénomènes d'adsorption-désorption entrainant la dégradation photocatalytique du polluant. Ces résultats avaient déjà été observés dans des travaux antérieurs (Charles *et al.*, 2011), mais ils ont été confirmés dans le cas de nouveaux réacteurs en inox.

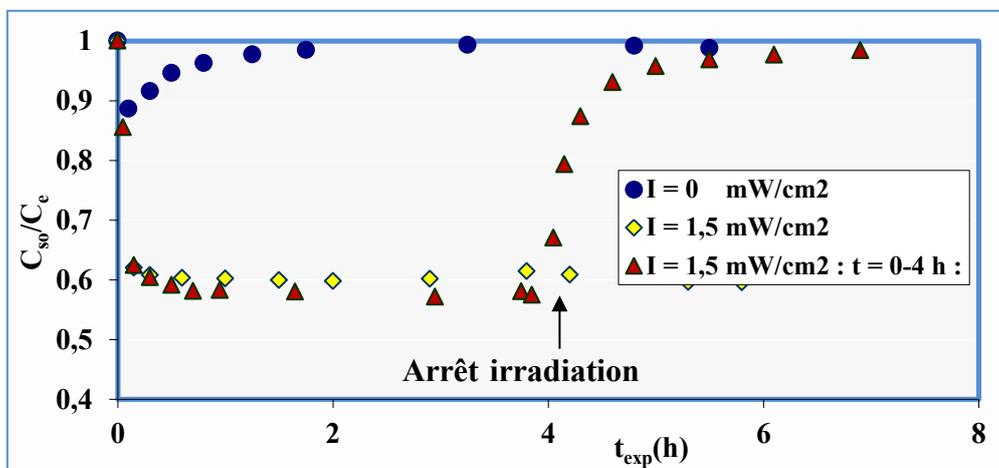


Figure III.5: Variation de C_{so}/C_e en fonction du temps dans Rinox, à 5 mL/h, avec et sans irradiation à $C_e = 10$ mg/L.

La figure III.6 représente la variation relative de la concentration de sortie C_{so} rapportée à la concentration d'entrée C_e en fonction du temps d'expérience t_{exp} dans le microréacteur Rinox à différentes intensités d'irradiation.

Pour une intensité d'irradiation donnée, la concentration de sortie C_{so} décroît rapidement pour atteindre un palier qui dépend de la valeur de l'intensité ; il est d'autant plus bas que l'intensité augmente. La dégradation photocatalytique de l'acide salicylique augmente avec l'intensité d'irradiation. En effet la quantité de photons absorbés par unité de surface catalytique (TiO_2) devient plus importante et favorise les réactions de désorption des produits et également la dégradation de l'acide salicylique.

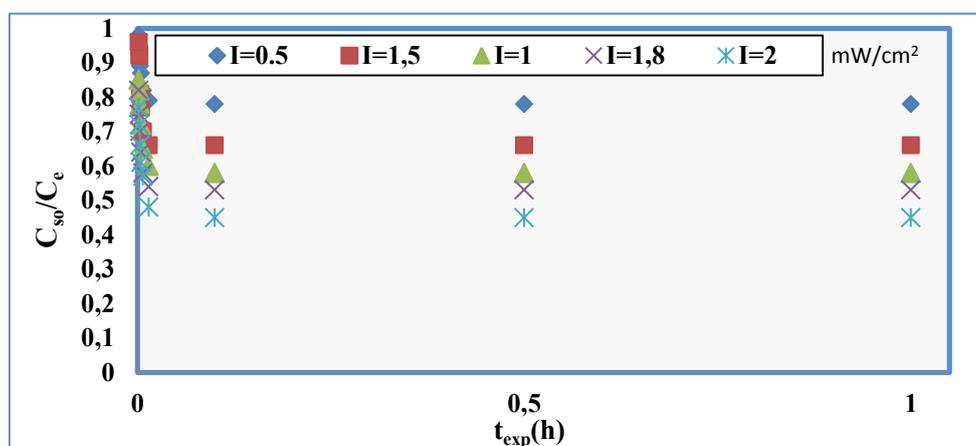


Figure III.6 : Variation C_{so}/C_e en fonction du temps d'expérience à différentes intensité d'irradiation ; $C_e = 10$ mg/L.

Ce résultat est encore plus clair si l'on représente le taux de conversion de l'acide salicylique en fonction de l'intensité d'irradiation pour les différents débits (Figure III.7).

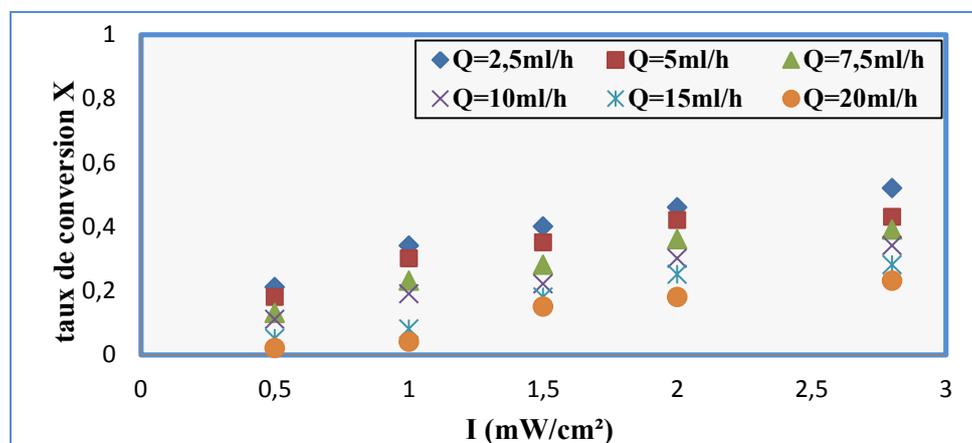


Figure III.7 : Variation du taux de conversion du polluant en fonction de l'intensité d'irradiation, Rinox à $C_e = 10$ mg/L et pour différents débits.

III.2.3 Influence de la géométrie du microréacteur

Dans cette partie, nous mettons en évidence l'influence des dimensions du microcanal sur la dégradation photocatalytique du polluant.

Pour réaliser cette étude, les différents microréacteurs en polymère ont été comparés en faisant varier à chaque fois un seul paramètre géométrique. La concentration de l'acide salicylique et l'intensité d'irradiation ont été fixés à $C_e=10$ mg/L et $I=1,5$ mW/cm² respectivement.

III.2.3.1 Influence de la profondeur

Le taux de conversion de l'acide salicylique a été étudié en fonction du débit d'alimentation Q dans des microréacteurs de même largeur et longueur mais avec une profondeur différente. Le tableau III.2 regroupe les dimensions caractéristiques des microréacteurs R3 et R4.

Tableau III. 2 : Dimensions caractéristiques des microréacteurs R3 et R4.

	l (mm)	h (mm)	L (mm)	S _c (mm ²)	V (mm ³)	a=S _c /V (mm ⁻¹)
R3	1,5	0,5	70	175	52,5	3,3
R4	1,5	0,75	70	210	78,75	2,7

La figure III.8 montre que, pour un débit donné, la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique, dans le microréacteur R3 de profondeur 0,5mm est plus importante que dans celle du microréacteur R4 de profondeur 0,75mm.

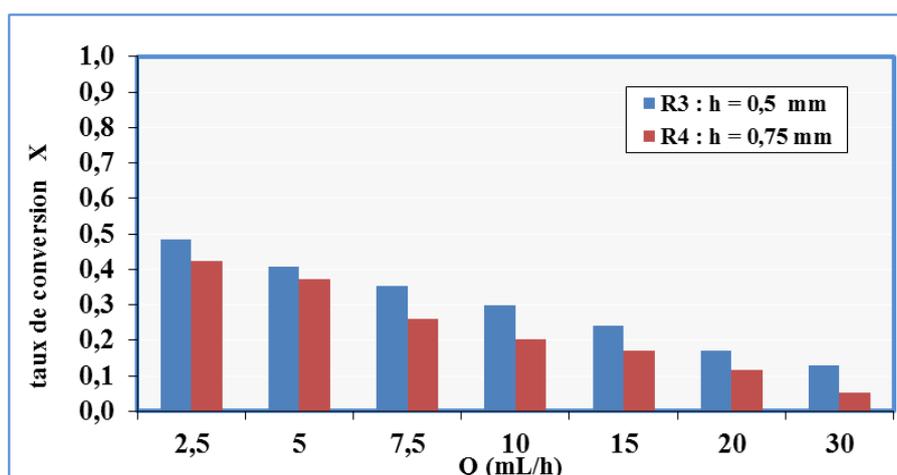


Figure III.8: Variation du taux de conversion de l'acide salicylique en fonction du débit dans les microréacteurs R3 et R4, de largeur 1,5 mm ; $C_e = 10 \text{ mg/L}$ et $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$.

Il est intéressant de noter que la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique est meilleure dans le microréacteur le moins profond, à savoir R3 (Figure III.9), malgré un temps de passage faible et une surface catalytique moins importante à débit identique.

En revanche, la surface catalytique par unité de volume du microréacteur R3 est plus importante que celle de R4. Par ailleurs, l'éclairement du fond du microcanal le moins profond est plus facile ce qui revient à une irradiation par unité de surface plus importante. Par conséquent, une meilleure dégradation photocatalytique de l'acide salicylique est observée dans le microréacteur R3.

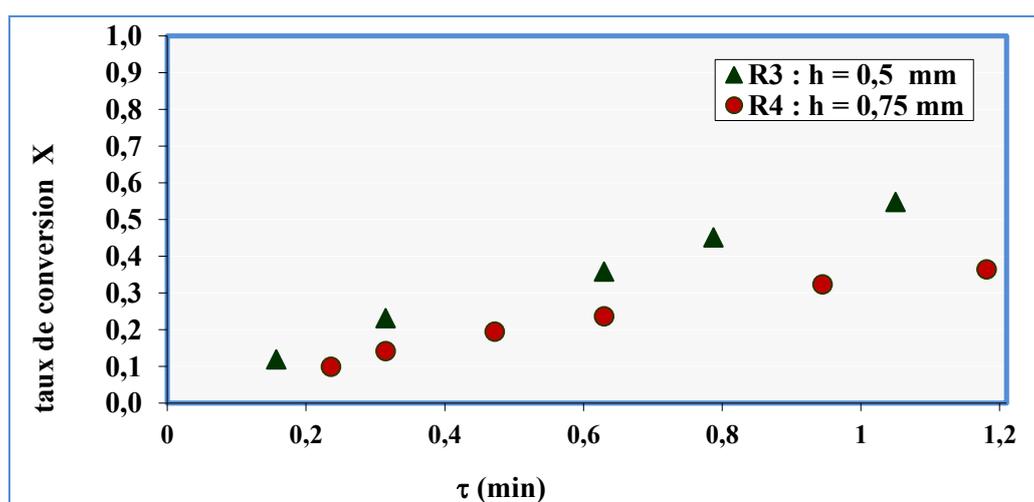


Figure III.9: Variation du taux de conversion de l'acide salicylique en fonction du temps de passage dans les réacteurs R3 et R4, de largeur $l = 1,5 \text{ mm}$; $C_e = 10 \text{ mg/L}$ et $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$.

Pour confirmer l'effet de la profondeur du microcanal sur la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique, nous avons comparé les deux microréacteurs R2 et R5 de même largeur et de profondeur différente. Le tableau III.3 rappelle les dimensions caractéristiques des microréacteurs R2 et R5.

Tableau III. 3: Dimensions caractéristiques des microréacteurs R2 et R5.

	l (mm)	h (mm)	L (mm)	S_c (mm ²)	V (mm ³)	$a=S_c/V$ (mm ⁻¹)
R2	2	0,5	70	210	70	3
R5	2	1	70	280	140	2

La variation du taux conversion de l'acide salicylique est représentée sur la figure III.10 en fonction du débit de liquide.

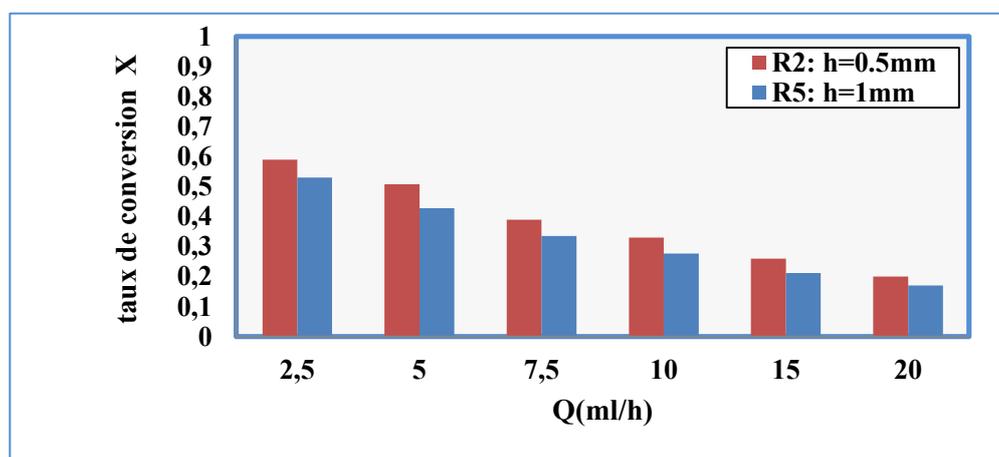


Figure III.10 : Variation du taux de conversion X en fonction du débit dans les microréacteurs R2 et R5, de largeur 2 mm ; $C_e = 10$ mg/L et $I = 1,5$ mW/cm².

Dans le cas du microréacteur R2 le moins profond (0,5 mm), la dégradation photocatalytique est plus importante que celle obtenue dans le microréacteur R5. Ce résultat est en accord avec les résultats précédents correspondant aux microréacteurs R3 et R4.

Le rapport de la surface catalytique par unité de volume du microréacteur R2 est plus important que celui de R5 et conduit donc à une meilleure dégradation photocatalytique de l'acide salicylique.

III.2.3.2 Influence de la surface catalytique et du temps de passage

Dans cette partie nous présentons la variation du taux de conversion X de l'acide salicylique en fonction du débit d'alimentation Q dans des microréacteurs de différentes surfaces catalytiques. Pour cela, nous comparons le taux de conversion dans des

microréacteurs de même profondeur et longueur mais avec une largeur différente. Le tableau III.4 rappelle les dimensions caractéristiques des microréacteurs R1 et R2.

Tableau III. 4 : Dimensions caractéristiques des microréacteurs R1 et R2.

	l(mm)	h(mm)	L(mm)	$S_c(\text{mm}^2)$	$V(\text{mm}^3)$	$a=S_c/V(\text{mm}^{-1})$
R1	1	0,5	70	140	35	4
R2	2	0,5	70	210	70	3

Pour un débit donné (Figure III.11), la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique dans le microréacteur R2, est plus importante que celle obtenue dans le microréacteur R1.

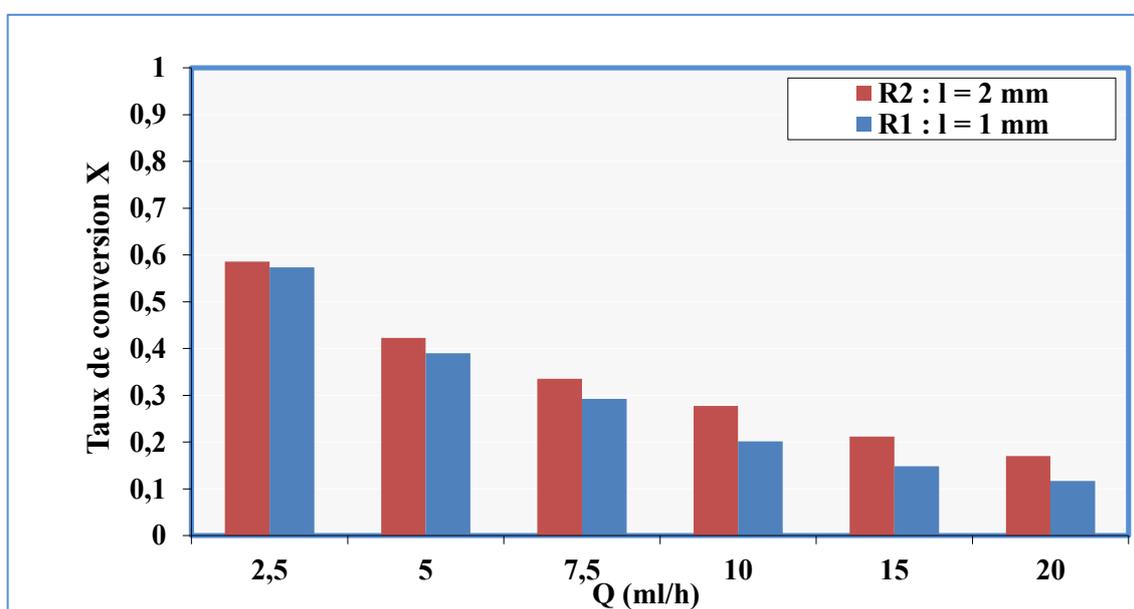


Figure III. 11 : Variation du taux de conversion X en fonction du débit dans les microréacteurs R2 et R1, de profondeur 0,5 mm, de longueur $L=70$ mm, pour $C_e = 10$ mg/L et $I = 1,5$ mW/cm².

Le taux de conversion est plus élevé dans le microcanal le plus large. En effet, pour un débit donné, le volume du réacteur R2 est plus grand que celui de R1 et par conséquent le temps de passage τ , égal à V/Q , dans R2 est plus grand que celui de R1. Ainsi, le temps de contact entre la surface catalytique et la solution d'acide salicylique est plus important dans le microréacteur R2, ce qui favorise préférentiellement la dégradation photocatalytique dans ce réacteur.

La figure III.12 permet de comparer les taux de conversion dans les microréacteurs R2 et R1 en fonction du temps de passage.

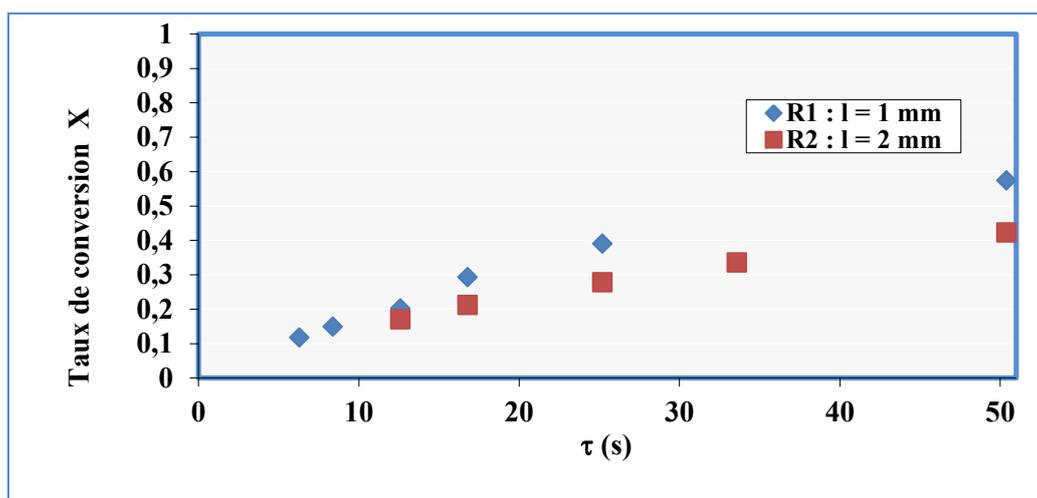


Figure III.12: Variation du taux de conversion X en fonction du temps de passage dans les microréacteurs R2 et R1, de profondeur 0,5 mm ; $C_e = 10$ mg/L et $I = 1,5$ mW/cm².

A temps de passage égal, la fraction dégradée est plus élevée dans R1 que dans R2. Le réacteur R2 dégrade une quantité d'acide salicylique qui est le double de celle dégradée dans R1 avec seulement une fois et demie plus de catalyseur. L'influence de la surface spécifique $a=S_c/V$, est donc un paramètre important pour juger de l'efficacité du procédé.

III.2.3.3 Influence de la longueur du microcanal

L'étude du taux de conversion de l'acide salicylique a été réalisée dans le réacteur R4 pour une concentration initiale C_e de 10 mg/L et une intensité d'irradiation de 1,5 mW/cm². Afin de varier la longueur réactive du canal du microréacteur, nous avons caché une partie du microcanal de l'irradiation UV (Figure III.13).

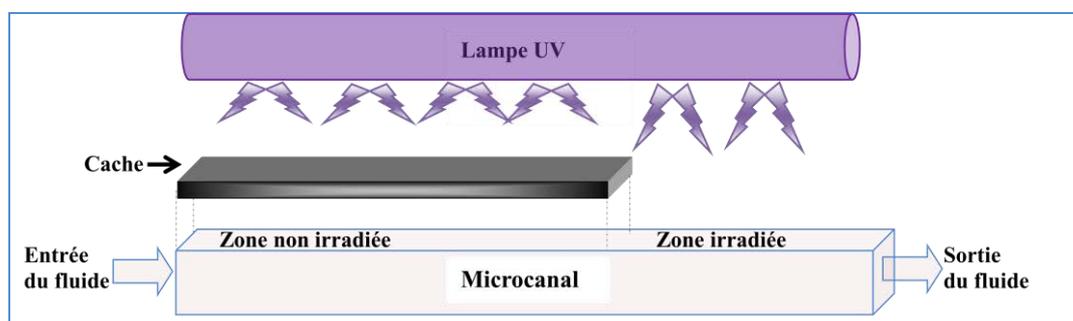


Figure III.13: Schéma représentatif de la méthode de variation de la longueur irradiée.

La dégradation de l'acide salicylique augmente progressivement en fonction de la longueur du canal exposée à l'irradiation (Figure III.14).

Pour une longueur nulle, correspondant à un microcanal entièrement caché et à aucune irradiation du microcanal, le taux de conversion est de l'ordre de 1%. Cette valeur, en accord avec les résultats présentés sur la figure III.2, peut être due à l'adsorption des molécules d'acide salicylique sur la surface catalytique. Mais il est possible que cet écart corresponde simplement à un décalage dû à l'erreur de précision de la mesure qui est du même ordre de grandeur : 1% pourcent.

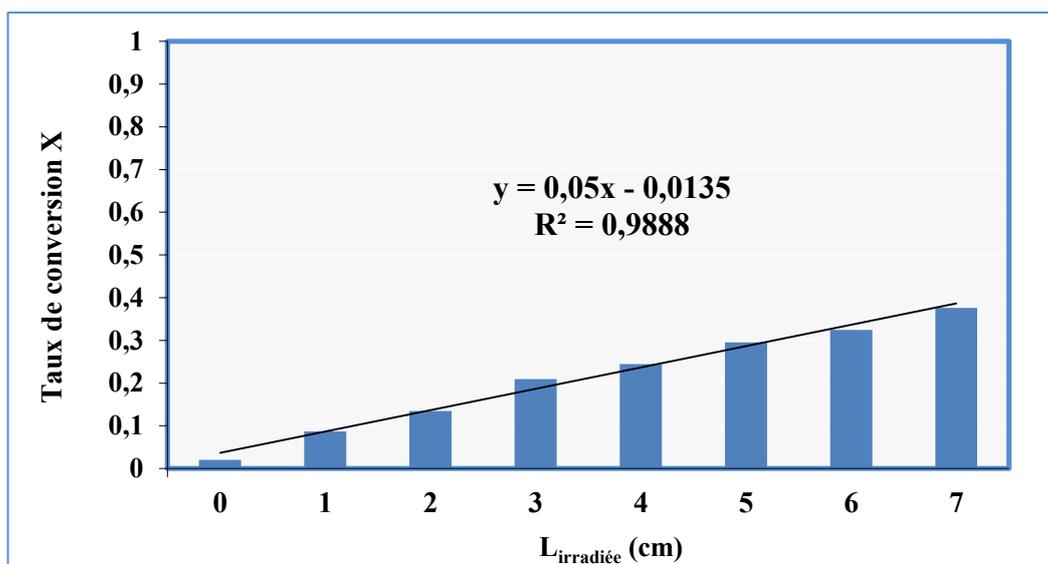


Figure III.14 : Variation du taux de conversion en fonction de la longueur irradiée, dans le microréacteur R4 ; $C_e = 10 \text{ mg/L}$, $I = 1,5 \text{ mg/cm}^2$ et $Q = 5 \text{ mL/h}$.

Le taux de conversion de l'acide salicylique augmente linéairement avec la longueur exposée. Cette relation entre l'intensité et la longueur réactive et en accord avec les résultats de la littérature pour des expériences de photocatalyse à faible intensité d'irradiation. Elle montre également que le photocatalyseur n'est pas saturé.

III.2.4 Influence de la concentration

La figure III.15 met en évidence la variation du taux de conversion en fonction de la concentration d'entrée C_e , pour différents débits de fluide et pour une intensité lumineuse de $1,5 \text{ mW/cm}^2$. Pour un débit donné, le taux de conversion diminue avec la concentration d'entrée. La dégradation photocatalytique de l'acide salicylique est plus importante en milieu dilué (4 mg/l) et atteint une valeur du taux de conversion comprise entre 0,15 et 0,35.

En effet, à faible concentration, le nombre de sites d'adsorption est supérieur au nombre de molécules d'acide salicylique par unité de volume. Par contre, à forte concentration, la surface

catalytique est saturée et la probabilité de rencontre entre un site actif disponible et les molécules de polluants reste faible.

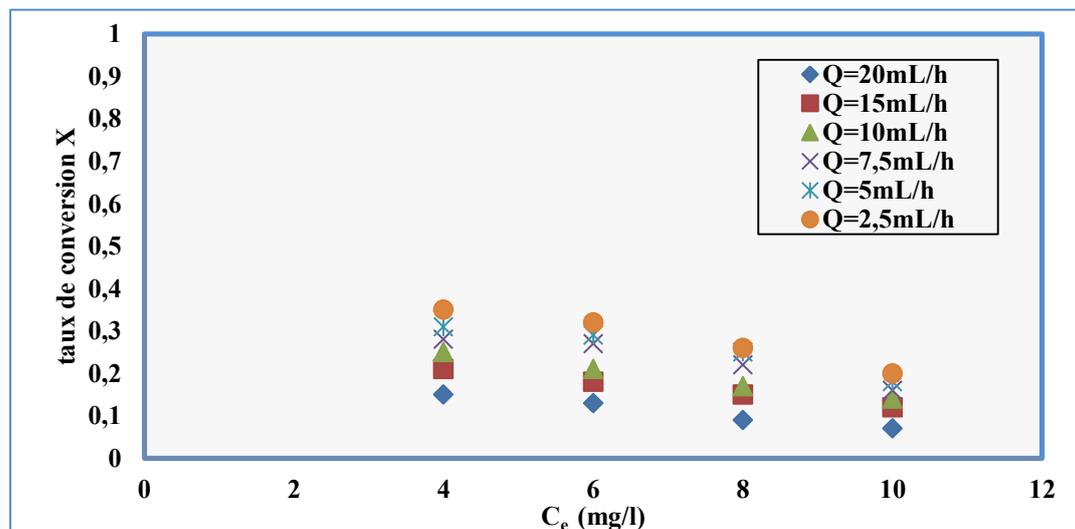


Figure III.15 : Variation du taux de conversion en fonction de la concentration d'entrée C_e , dans le microréacteur Rinox, pour différents débit et pour $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$.

Les résultats sont en accord avec les travaux réalisés par Chia-Hsin *et al.*, (2007), qui montrent que la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique est meilleure en milieu dilué.

III.2.5 Influence du débit

La figure III.16 met en évidence l'influence du débit sur la variation du taux de dégradation de l'acide salicylique. La dégradation photocatalytique est plus importante à faible débit. Ce résultat était logiquement attendu du fait d'un temps de passage plus court lorsqu'on augmente le débit et donc une conversion plus faible correspondant à un temps de contact du polluant moindre avec la surface catalytique. Dans ce cas une grande partie des molécules quittent le microcanal sans contact avec la surface catalytique.

Dans le chapitre suivant, l'influence du régime hydrodynamique du fluide sur la réactivité sera développée. Pour les faibles débits, l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique est plus importante ce qui entraîne un écoulement perturbé dans la quasi-totalité du microcanal favorisant le contact avec la surface catalytique.

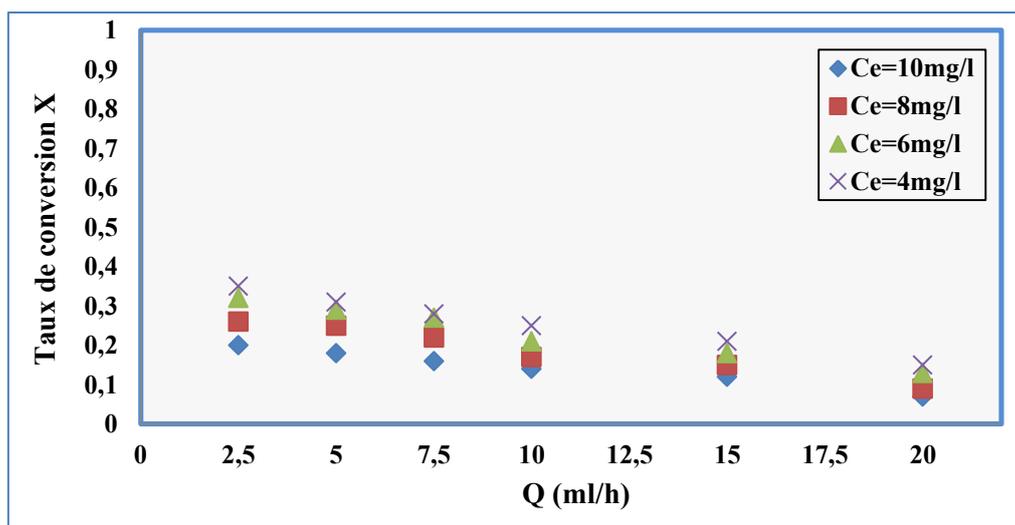


Figure III.16 : Variation du taux de conversion en fonction du débit, dans le microréacteur Rinox, pour différentes concentrations et pour $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$.

Les résultats obtenus sont en accord avec les travaux réalisés par Gorges *et al.*, (2004) concernant la dégradation du 4-Chlorophénol dans un microréacteur.

III.2.6 Influence du pH et de la teneur en oxygène

Dans cette partie, nous allons évaluer l'influence du pH et de la teneur en oxygène sur la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique. Les ions hydroxyles OH^- et le dioxygène O_2 viennent s'adsorber sur la surface catalytique. Ils produisent des radicaux OH^\bullet , qui sont à l'origine de l'oxydation et de la décomposition de l'acide salicylique.

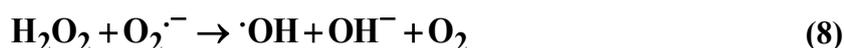
L'excitation photonique avec une énergie suffisante permet le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction du TiO_2 , entraînant la formation d'une lacune électronique h^+ suivant l'équation :



Les électrons-trous ainsi formés réagissent avec les espèces adsorbés à la surface du TiO_2 telles que les molécules de H_2O , OH^- et O_2 suivant le mécanisme réactionnel :



Le dioxygène formé par la réaction (4) se transforme rapidement en OH^\cdot suivant le mécanisme :



Les réactions d'oxydoréductions ainsi représentées font intervenir des ions OH^- , en concentration plus importante en milieu basique, et le dioxygène O_2 .

III.2.6.1 Influence du pH

Le pH de la solution joue un rôle important en photocatalyse, puisqu'il définit les charges à la surface du TiO_2 (Fernandez *et al.*, 2000). Le point de charge nulle pH_{PZC} du TiO_2 vaut environ 6,3.

Pour évaluer l'influence du pH, nous avons suivi la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique à plusieurs valeurs de pH. La figure III.17 illustre l'état de la charge de surface du TiO_2 en fonction du pH.

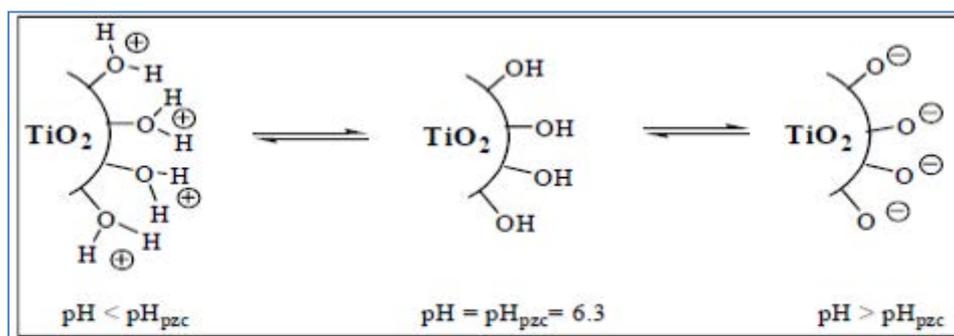


Figure III.17: Variation de la charge de surface de TiO_2 en fonction du pH (Fernandez *et al.*, 2000).

La dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés ou chargés est affectée par le pH. Cependant, pour les polluants non chargés, la réaction de dégradation est peu sensible au pH (Chu *et al.*, 2004).

La figure III.18 représente la variation du taux de conversion de l'acide salicylique en fonction du pH pour une concentration d'entrée égale à 10 mg/L, un débit de 2,5 mL/h et une intensité d'irradiation de 1,5 mW/cm².

Le taux de conversion varie peu en fonction du pH. Cependant, on remarque une légère augmentation du taux de conversion à pH=11. En effet, à pH basique, le milieu réactionnel est caractérisé par une forte teneur en ion hydroxyle OH⁻. Ces ions peuvent se transformer en radicaux OH[•] et participer à la dégradation photocatalytique du polluant. Par contre le pKa de l'acide salicylique est environ de 3. Pour un pH basique, l'acide salicylique est présent principalement sous sa forme ionique, plus réactive que la forme moléculaire. Les travaux de Chia-Hsin *et al*, (2007), portant sur la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique sur différents semi-conducteurs, sont en accord avec nos résultats.

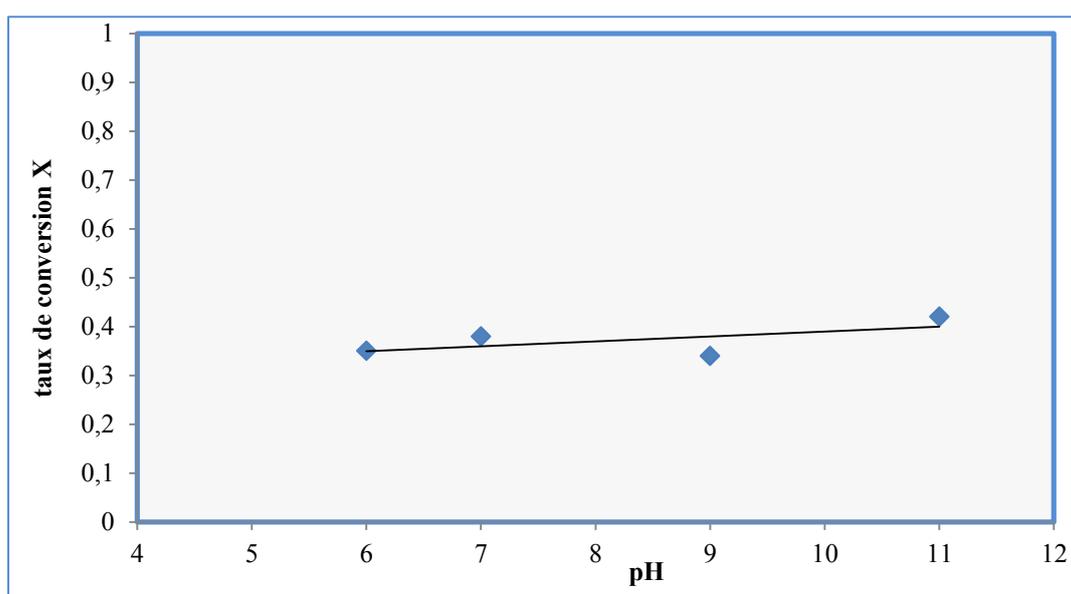


Figure III.18 : Variation du taux de conversion en fonction du pH, dans le microréacteur R4, $Q = 2,5 \text{ mL/h}$, $C_e = 10 \text{ mg/L}$ et $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$.

III.2.6.2 Influence de la teneur en oxygène

La présence d'oxygène dans les microréacteurs est indispensable pour assurer la dégradation de l'acide salicylique comme le montrent les équations des réactions d'oxydoréduction (4), (5), (6), (7) et (8).

Pour mettre en évidence l'effet de l'oxygène dans le milieu réactionnel, nous avons comparé le taux de conversion de l'acide salicylique obtenu avec une seringue d'alimentation entièrement remplie par la solution d'acide et une autre comportant volontairement de l'air.

La figure III.19 représente la variation du taux de conversion en fonction du temps pour différentes teneurs en oxygène dans le microcanal.

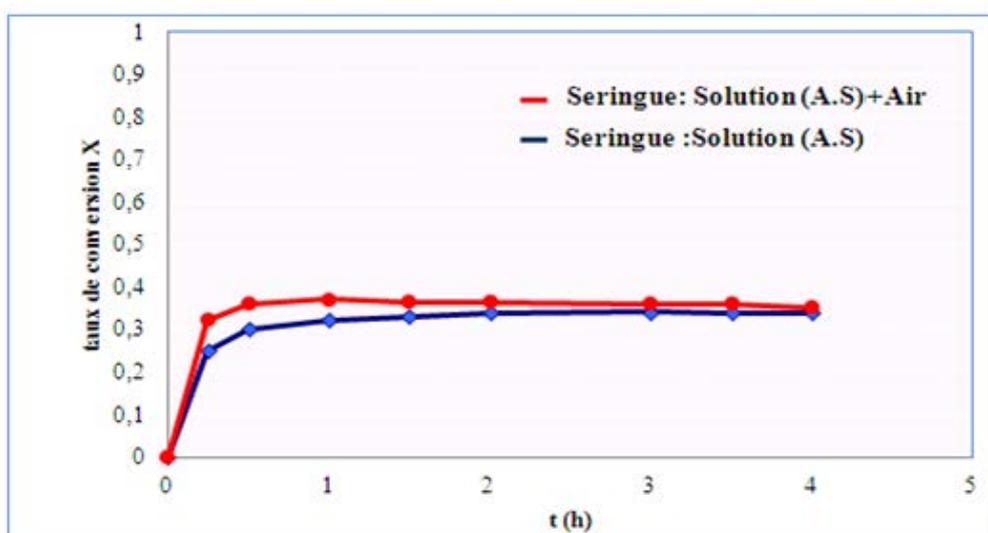


Figure III.19: Variation du taux de conversion en fonction de la présence d'oxygène, dans le microréacteur R4, $Q=2,5$ mL/h, $C_e=10$ mg/L et $I = 1,5$ mW/cm².

Les résultats montrent que le taux de dégradation final ne change pas beaucoup en fonction de la quantité d'oxygène. Après 4 h, le taux de dégradation final atteint une valeur constante voisine de 35%. Cependant, on remarque que la vitesse de dégradation de l'acide salicylique en présence d'oxygène est légèrement plus rapide. Cette augmentation de la vitesse peut s'expliquer par la production supplémentaire de radicaux OH^{*} à partir de l'oxygène O₂ qui accélèrent la dégradation photocatalytique de l'acide. Le rôle de l'oxygène limite également la recombinaison électron/trou.

III.2.7 Influence du support catalytique

La dégradation de l'acide salicylique a été testée pour différents types de support catalytiques : en aluminium (Ralum) et en inox (Rinox). Une comparaison intéressante peut être faite à partir des deux microréacteurs ayant les mêmes dimensions. Le tableau III.5 regroupe les dimensions caractéristiques des microréacteurs.

Tableau III. 5 : Dimensions caractéristiques des microréacteurs Rinox et Ralum.

	l(mm)	h(mm)	L(mm)	S _c (mm ²)	V(mm ³)	a=S _c /V (mm ⁻¹)
Rinox/Ralum	1,5	0,5	70	175	52,5	3,3

La figure III.20 représente la variation temporelle de la concentration de l'acide salicylique à la sortie des microcanaux en absence d'irradiation.

Dans le microcanal en inox, la concentration de sortie C_{so} commence par décroître, ce qui correspond à une adsorption de l'acide salicylique sur le TiO_2 , puis remonte très rapidement en 15 minutes pour atteindre un palier avec une valeur asymptotique très proche de la concentration d'entrée C_e . Les mêmes tendances avaient déjà été observées dans le cas du microréacteur en polymère (Figure III.2).

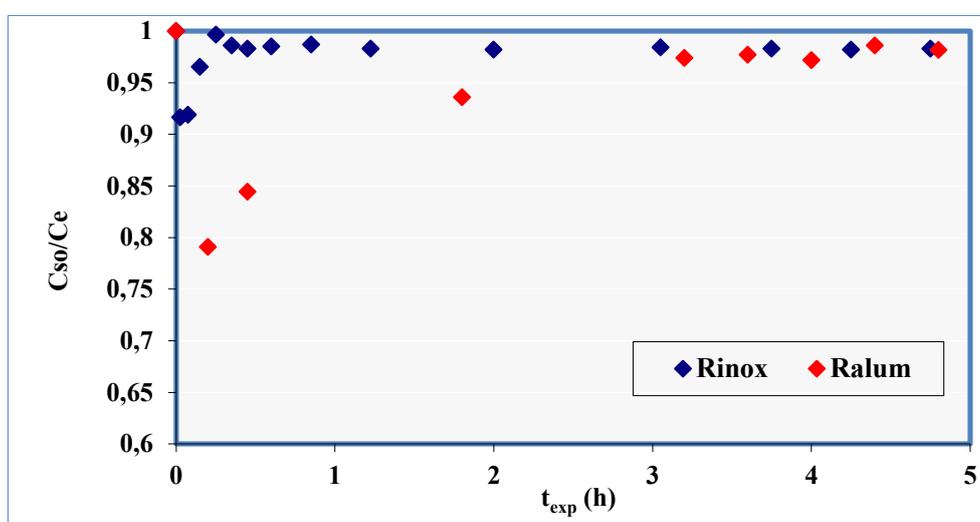


Figure III.20: Variation de la concentration relative de sortie C_{so} en fonction du temps d'expérience dans les microréacteurs en inox et en aluminium ; $I=0 \text{ mW/cm}^2$, $C_e = 10 \text{ mg/L}$ et $Q = 2,5 \text{ mL/h}$.

Dans le microréacteur en aluminium, la concentration de sortie C_{so} décroît plus fortement que dans le cas du microréacteur en inox. Le temps de retour à l'équilibre est beaucoup plus long : 3 h contre 15 min précédemment. Ce comportement paraît traduire une activité supplémentaire de l'aluminium qui peut-être due à une couche d'alumine. Nous avons vérifié que la quantité de catalyseur TiO_2 déposée par unité de surface dans chaque cas était proche (Figure III.21).

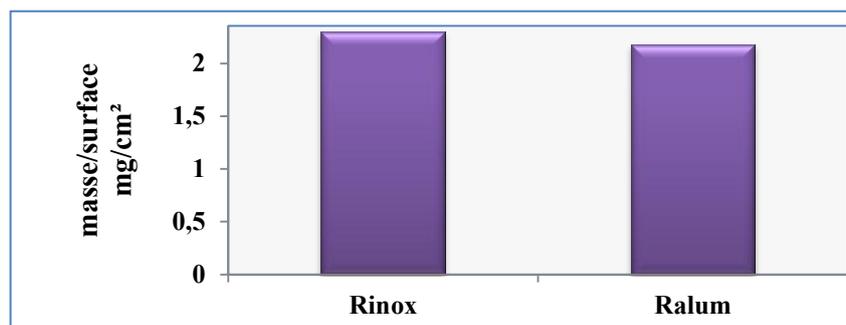


Figure III.21 : Quantité de TiO_2 déposée par unité de surface dans les microréacteurs Rinox et Ralum.

La quantité déposée dans les deux cas est voisine de 2 g/cm^2 . Les effets observés précédemment semblent donc provenir essentiellement de la nature du support avec une oxydation à la surface du catalyseur en aluminium et non pas à une non-reproductibilité du dépôt de TiO_2 .

En présence d'irradiation, la concentration de sortie tend vers une nouvelle valeur asymptotique plus basse qu'en absence d'irradiation (Figure III.22). La dégradation photocatalytique de l'acide salicylique est moins importante dans le microréacteur en inox. La différence de la concentration de sortie C_{so} entre les deux métaux pourrait s'expliquer par un transfert des électrons du TiO_2 vers l'aluminium, ayant pour conséquence de diminuer le taux de recombinaisons électrons/trous (Anpo *et al.*, 2003 ; Kamat, 2002). L'inox semble rester insensible au transfert d'électrons.

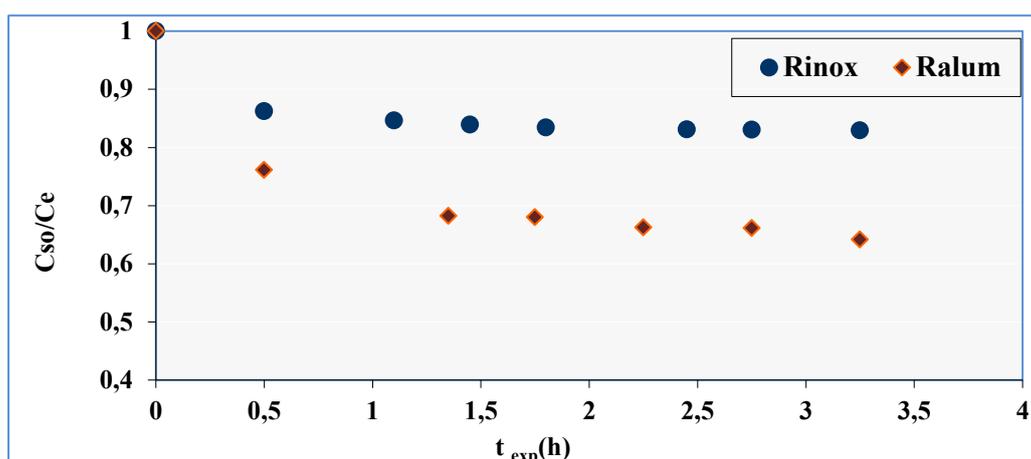


Figure III.22 : Variation de la concentration relative C_s en fonction du temps dans les microréacteurs Rinox et Ralum ; $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$, $C_e = 10 \text{ mg/L}$ et $Q = 5 \text{ mL/h}$.

Afin d'approfondir l'étude de l'influence de la nature du support sur l'activité photocatalytique, plusieurs supports ont été testés. Les microréacteurs construits en inox, aluminium, acier et en polymère (R3) ont les mêmes dimensions. Le tableau III.6 regroupe les dimensions caractéristiques de ces microréacteurs.

Tableau III. 6 : Dimensions caractéristiques des microréacteurs de supports différents.

	l(mm)	h(mm)	L(mm)	S _c (mm ²)	V(mm ³)	a=S _c /V (mm ⁻¹)
Rinox/Ralum/ Racier/R3(Polymère)	1,5	0,5	70	175	52,5	3,3

La variation du taux de conversion de l'acide salicylique en fonction du débit pour les différents supports est représentée sur la figure III.23.

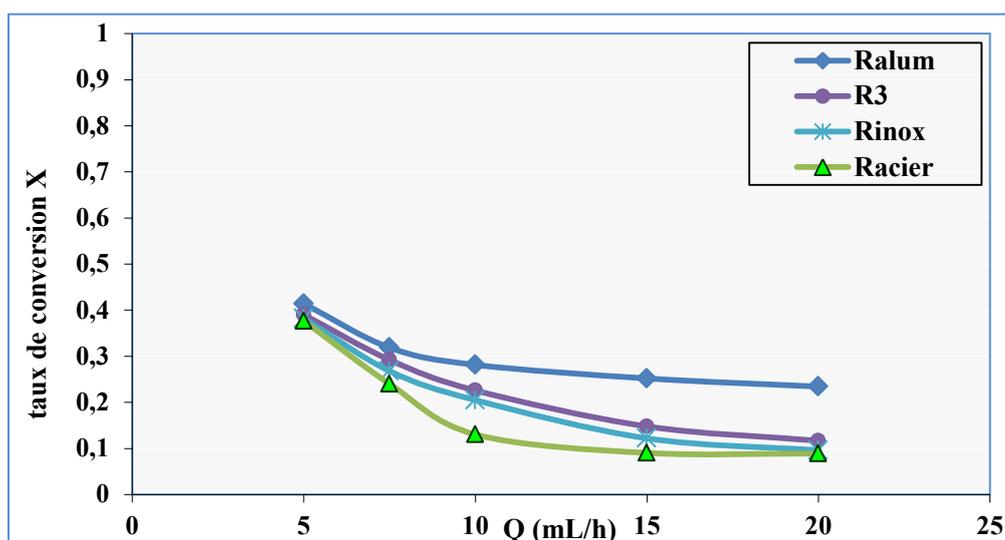


Figure III.23 : Variation du taux de conversion en fonction du débit pour différent support ; $I = 1,5mW/cm^2$ et $C_e = 10 mg/L$.

La dégradation de l'acide salicylique est plus importante dans le microréacteur en aluminium. Cet effet peut-être dû à des réactions supplémentaire avec une couche d'oxyde d'aluminium ou à la diminution du taux de recombinaisons électrons/trous grâce à l'aluminium (Anpo *et al.*, 2003). La dégradation photocatalytique la moins importante est observée dans le microréacteur en acier. Pour les microréacteurs en inox et en photopolymère, on remarque des performances photocatalytique similaires.

III.3 Modélisation de la réaction de dégradation photocatalytique

Cette partie concerne la modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de l'acide salicylique. Les constantes cinétiques reposent sur le modèle de la réaction photocatalytique mais aussi sur la géométrie du microréacteur. En effet, en fonction du régime hydrodynamique, une perturbation de l'écoulement entraîne une réactivité dans la couche limite de diffusion mettant en jeu une constante de diffusion du milieu réactionnel vers la paroi catalytique.

La réaction de dégradation photocatalytique suppose un bon transfert des réactifs et des produits de la réaction photochimique. Dans cette étude nous considérons que l'adsorption a lieu à la surface du TiO_2 . En effet, des études antérieures ont montré que la lumière affecte seulement les premières couches de catalyseur et les sites actifs situés, à la surface externe du TiO_2 (Zahraa, 1999). Par conséquent, la diffusion dans les pores n'est pas prise en compte dans la réaction de dégradation photocatalytique qui se déroule en cinq étapes (Figure III.24) :

- Migration diffusionnelle des réactifs de la phase liquide vers la surface du catalyseur,
- Adsorption du polluant,
- Réaction à la surface,
- Désorption des produits,
- Migration diffusionnelle des produits de la surface du catalyseur vers la phase liquide.

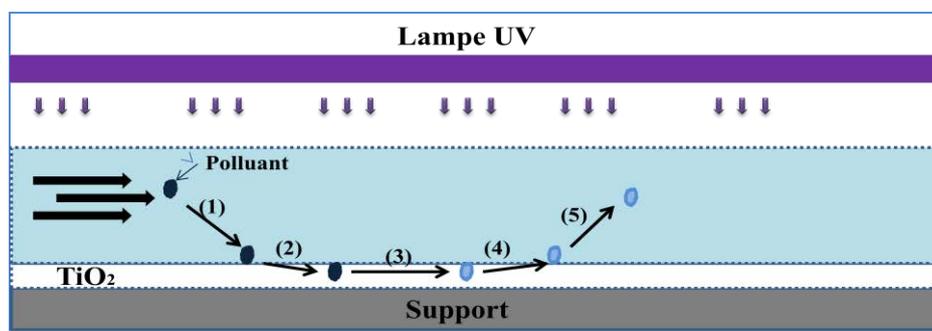


Figure III.24 : Schéma représentatif du processus réactionnel.

Le schéma réactionnel comprend souvent une étape limitante, la plus lente, qui impose sa vitesse à l'ensemble du mécanisme.

III.3.1 Réaction photocatalytique

La réaction regroupe des étapes d'adsorption-désorption et la réaction photocatalytique. La comparaison des constantes de vitesse pour chaque étape permet de déterminer le phénomène limitant la réaction de dégradation photocatalytique.

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood s'applique généralement pour décrire la dégradation photocatalytique. Les vitesses d'adsorption r_{ads} et de désorption r_{des} sont proportionnelles au taux de recouvrement de la surface catalytique :

$$r_{ads} = k_{ads}C_s(1-\theta) \quad (III.5)$$

$$r_{des} = k_{des}\theta \quad (III.6)$$

Avec :

- k_{ads} : la constante de la vitesse d'adsorption,
- k_{des} : la constante de la vitesse de désorption,
- C_s : concentration d'acide salicylique à la surface,
- θ : le taux de recouvrement.

$$\theta = \frac{KC_s}{1+KC_s} \quad (III.7)$$

K : Constante d'adsorption égal à :

$$K = k_{ads}/k_{des} \quad (III.8)$$

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood suppose que l'adsorption-désorption des molécules est une étape rapide par rapport à la réaction chimique. L'adsorption-désorption n'est pas donc une étape limitante du schéma réactionnel.

La vitesse globale apparente r_a de la dégradation photocatalytique suivant le modèle de Langmuir-Hinshelwood est donnée par l'expression :

$$r_a = k_r \frac{KC_s}{1+KC_s} \quad (III.9)$$

Où k_r est la constante cinétique apparente la réaction photocatalytique.

Nous allons comparer les modèles en régime permanent en considérant, dans un premier temps un réacteur de type piston parfait.

III.3.2 Modèle du réacteur piston parfait

Un réacteur piston est un réacteur continu caractérisé par l'écoulement des tranches de fluide progressant le long du microcanal, les unes derrière les autres, sans se mélanger. Une condition nécessaire et suffisante de l'écoulement piston parfait, est que toutes les particules de fluide qui entrent dans le réacteur en sortent en même temps avec le même temps de séjour.

Le réacteur piston parfait est schématisé sur la figure III.25.

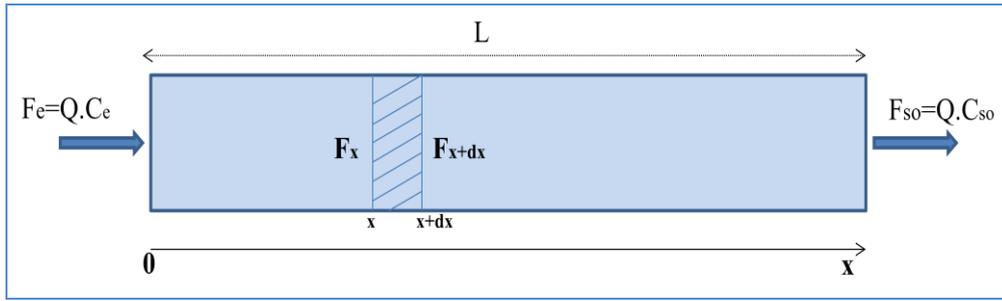


Figure III.25 : Schéma représentatif d'un réacteur piston parfait.

On considère un flux molaire F_e (mol/s) d'acide salicylique qui circule dans le microcanal considéré comme piston parfait. Le bilan matière s'écrit :

$$\text{Flux entrée} + \text{Création} - \text{Consommation} = \text{Flux de sortie} \pm \text{Accumulation}$$

La réaction de dégradation photocatalytique dans les microcanaux est caractérisée par une consommation des réactifs sans création et sans accumulation. Le bilan matière sur une tranche de microréacteur supposé piston est donné par :

$$F_x - r dV = F_{x+dx} \quad \text{(III.10)}$$

Avec :

- F_x : le flux molaire d'acide salicylique à une position x sur la longueur du réacteur (mol/s) ; $F_x = (Q C)_x = (U S_p C)_x$,
- U : la vitesse moyenne d'écoulement (m/s),
- S_p : la section de passage du réacteur (m^2),
- r : la vitesse apparente de la dégradation de l'acide salicylique ($mol/m^3/s$),
- dV : le volume d'une tranche du microcanal (m^3).

La réaction de dégradation photocatalytique de l'acide salicylique est une réaction surfacique. La vitesse surfacique r_s de disparition de l'acide salicylique sur une tranche de réacteur de surface $S_c = (l+2h) dx$ est donnée par :

$$r_s = r (V/S_c) \quad \text{(III.11)}$$

Le bilan matière s'écrit alors :

$$F_x - r_s dS_c = F_{x+dx} \quad \text{(III.12)}$$

En faisant les approximations suivantes : $F_{x+dx} = F_x + dF_x$, $dF_x = d(Q C_x) = Q dC_x$ et $C_x = C$, le bilan matière s'écrit :

$$-r \, dV = QdC_x = QdC \quad \text{(III.13)}$$

Le volume élémentaire $dV = S_p \, dx$.

Avec la longueur $L = \int_x^L dx$ et $S_p = Q/U$, le bilan matière s'écrit :

$$-r = U \frac{dC}{dx}$$

Nous considérons que la vitesse apparente de dégradation photocatalytique suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood :

$$r = r_a = -\frac{1}{dV} QdC = k_r \frac{KC_s}{1 + KC_s} \quad \text{(III.14)}$$

III.3.3 Modèle du réacteur piston avec une dispersion axiale

Le modèle de réacteur piston avec dispersion axiale permet de quantifier l'écart entre un réacteur réel et un réacteur piston parfait (Figure III.26). Ce modèle est caractérisé par un écoulement convectif de vitesse moyenne U et par une dispersion axiale obéissant à la loi de Fick. Le flux molaire axiale F_A est donné par :

$$F_A = UC - D_A \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{(III.15)}$$

Avec :

- U la vitesse moyenne d'écoulement (m/s),
- C la concentration en acide salicylique (mol/m^3),
- D_A le coefficient de dispersion axial (m^2/s).

La figure III.26 (a) montre que le profil de vitesse dans un réacteur piston parfait est plat le long de réacteur. Cependant la dispersion axiale engendre une vitesse d'écoulement de forme parabolique (Figure III.26 b).

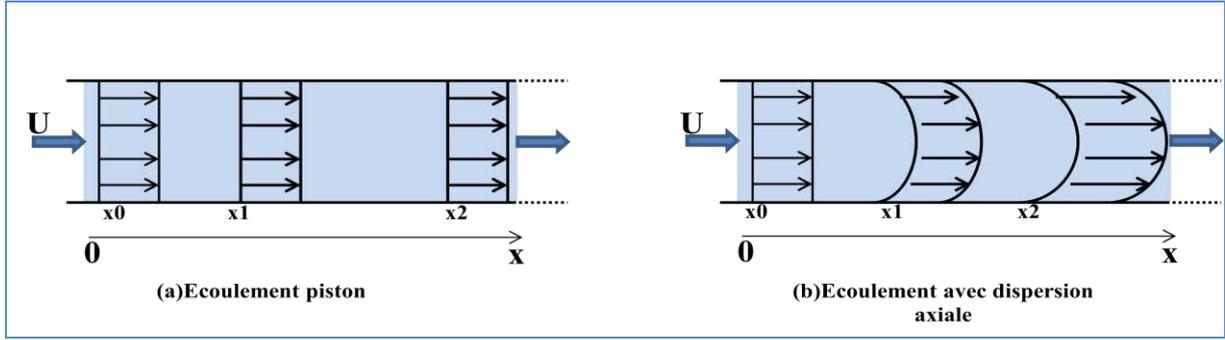


Figure III.26 : Représentation d'un écoulement piston et d'un écoulement avec dispersion axiale.

Pour mieux comprendre l'hydrodynamique de l'écoulement dans les microréacteurs, une étude approfondie des profils des vitesses et du gradient de concentration radiale dans la couche limite sera développée dans le chapitre IV.

Le coefficient de dispersion axiale peut être déterminé par plusieurs corrélations. Nous avons choisi la corrélation proposée par (Villermaux, 1993), applicable en régime laminaire :

$$D_A = D_m + \frac{U^2 d_h^2}{192 D_m} \quad (III.16)$$

Avec D_m le coefficient de diffusion moléculaire de l'acide salicylique ; Delgado (Delgado, 2007) a trouvé la valeur de $0,98 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. L'équation bilan dans un réacteur piston avec une dispersion axiale s'écrit :

$$D_A \frac{d^2 C}{dx^2} = U \frac{dC}{dx} + r \quad (III.17)$$

En tenant compte du gradient de concentration radial entre le milieu réactionnel et la surface catalytique, on peut considérer que la vitesse apparente de la réaction photocatalytique suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood et que cette vitesse est en équilibre avec la vitesse de transfert de la matière r_D .

$$r_a = r_D = k_D a(C - C_s) = k_r \frac{KC_s}{1 + KC_s} \quad (III.18)$$

A partir de cette équation, nous allons pouvoir calculer la concentration de surface C_s et le taux de conversion ainsi que le coefficient de transfert de matière.

III.3.4 Distribution de temps de séjour

La distribution des temps de séjour (DTS) est une technique qui permet de caractériser l'hydrodynamique d'un réacteur et de déterminer les déviations par rapport aux modèles des réacteurs idéaux. Pour le microréacteur R1, la DTS nous permettra de choisir le modèle du réacteur le plus adapté à l'écoulement dans les microcanaux.

La technique de la distribution de temps de séjour a été présentée dans le chapitre II. Lorsque les molécules possèdent le même temps de séjour, le réacteur est piston et la distribution de temps de séjour $E(t_s)$ est un pic très étroit (Villermaux, 1993). Cependant, le temps de séjour des molécules dans un microcanal peut varier d'une molécule à l'autre. Cette distribution de temps de séjour implique un écart par rapport au modèle de réacteur piston parfait.

Le critère de Péclet, qui compare le transport convectif au transport dispersif des molécules, permet également de quantifier l'écart d'un écoulement réel à un écoulement piston. Il est défini par :

$$Pe = \frac{UL}{D_m} \quad (III.19)$$

Avec :

- U est la vitesse moyenne du fluide (m/s),
- D_m est le coefficient de diffusion moléculaire (m^2/s).

Le temps de séjour moyen dans le réacteur \bar{t}_s est calculé par le moment d'ordre 1.

$$\bar{t}_s = \mu_1 = \int_0^{\infty} t E(t) dt \quad (III.20)$$

Le moment d'ordre 2 est donné par la relation suivante :

$$\mu_2 = \int_0^{\infty} t^2 E(t) dt \quad (III.21)$$

La variance de la distribution de temps de séjour est donnée par :

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 \quad (III.22)$$

Le critère de Péclet peut être déterminé en utilisant la DTS :

$$Pe = 2 \frac{(\bar{t}_s)^2}{\sigma^2} \quad (III.23)$$

Pour un réacteur piston parfait, le nombre de Péclet est important ($Pe > 30$) et la distribution du temps de séjour en fonction du temps est une courbe gaussienne symétrique. La distribution de temps de séjour dans le microcanal R2 est représentée sur la figure III.27. Les signaux de sortie montrent une dissymétrie des réponses.

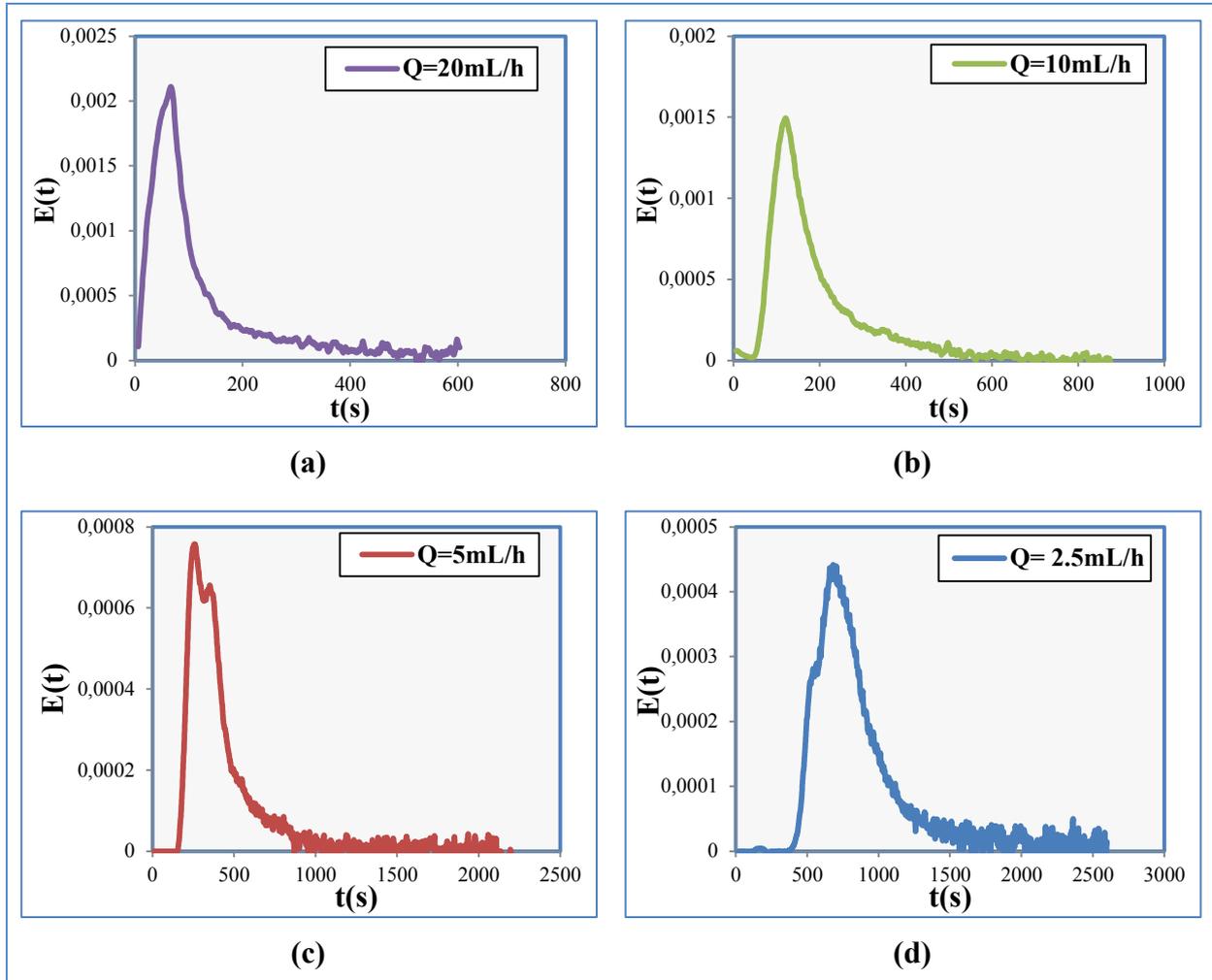


Figure III.27 : Distribution des temps de séjour dans le microcanal R2 pour différent débit ; a) $Q = 20 \text{ mL/h}$; b) $Q = 10 \text{ mL/h}$; c) $Q = 5 \text{ mL/h}$; d) $Q = 2,5 \text{ mL/h}$.

Le mauvais fonctionnement du microcanal peut être dû au fluide stagnant dans les zones mortes situées sur les coins supérieurs des coudes (Figure III.28 a) et/ou à un court-circuit (Figure III.28 b).

Le fluide stagnant dans les volumes morts est caractérisé par une trainée de la courbe de la distribution de temps de séjour tandis qu'un court circuit est caractérisé par la présence d'un pic supplémentaire sur la réponse de sortie.

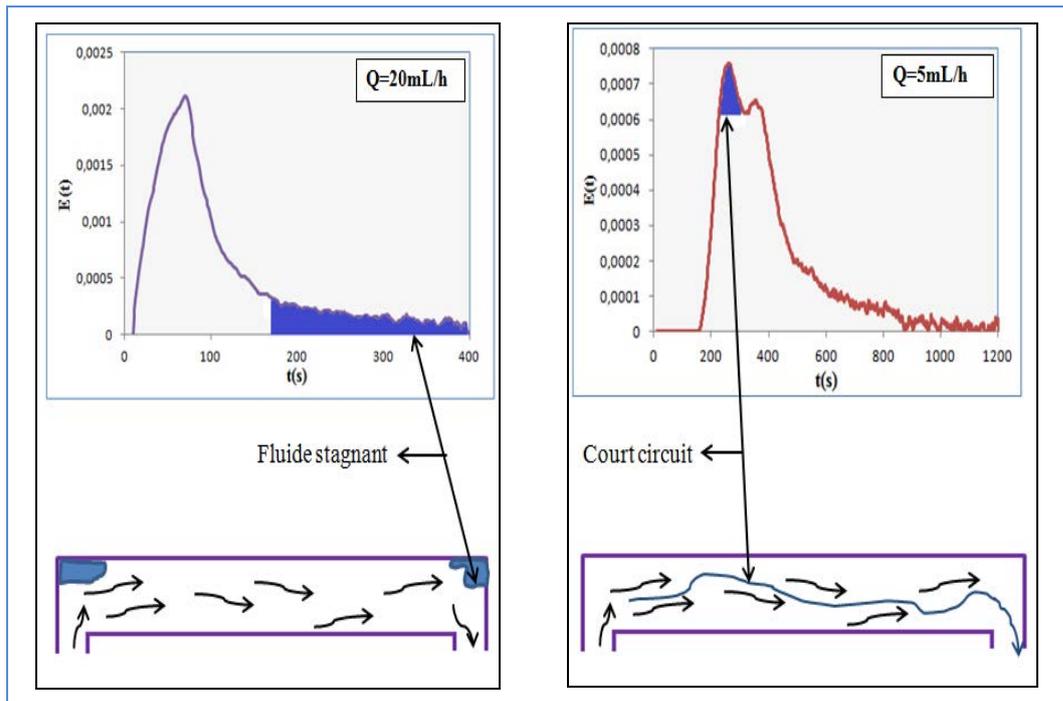


Figure III.28 : Mauvais fonctionnement du microcanal R2.

Pour différents débits, l'analyse de la DTS dans les microcanaux en fonction du temps, montre une dissymétrie des signaux de sortie, signe d'une dispersion axiale. Cette dispersion varie en fonction de la vitesse d'écoulement et des dimensions caractéristiques du microcanal. L'estimation du temps de séjour et du critère de Péclet en utilisant la représentation graphique des DTS ne permet pas de retrouver les valeurs calculées théoriquement. En effet, le temps de séjour est égal au temps de passage lorsque le microréacteur est supposé se comporter comme un réacteur piston parfait. Cependant, la présence d'une dispersion axiale et/ou un mauvais fonctionnement du microcanal augmente le temps de séjour des molécules dans le volume réactionnel.

Afin de déterminer la présence de la dispersion axiale dans les microréacteurs, nous avons calculé les nombres de Péclet par la relation III.19 pour différents débits (Figure III.29).

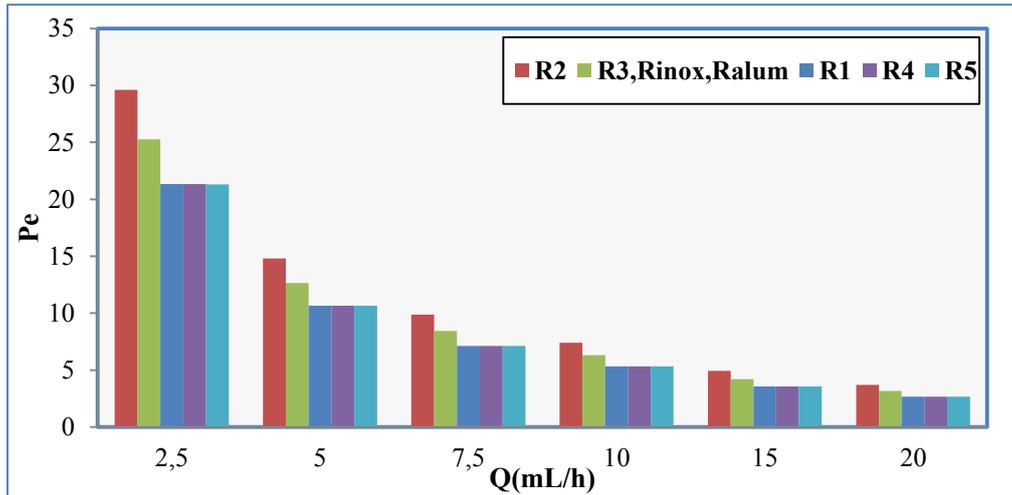


Figure III.29 : Nombre de Péclet calculé par la relation en fonction du débit pour les différents microcanaux.

Dans tous les microréacteurs le nombre de Péclet est inférieur ou égal à 30. Ce qui permet de considérer une dispersion axiale dans tous les réacteurs.

A faible débit, la valeur élevée de Pe se traduit par une diminution de la dispersion axiale et le microréacteur se rapproche d'un piston parfait. En revanche, pour des débits plus élevés, la dispersion axiale est plus importante et le modèle du piston parfait ne permet pas une modélisation correcte des microréacteurs. Les résultats sont en accord avec les travaux publiés (Charles *et al.*, 2011). Le modèle le plus adapté, dans nos conditions expérimentales est donc celui du réacteur piston avec dispersion axiale.

III.3.5 Détermination des constantes cinétiques

Afin de déterminer les constante cinétique k_r et K , nous avons choisi le modèle du réacteur piston avec dispersion axiale. La concentration de surface C_s en fonction de C , k_r , K et k_d (s^{-1}) est donnée par l'expression suivante dont la démonstration est explicitée en annexe III.1 :

$$C_S = \frac{-k_d + k_d KC - k_r K + \sqrt{(-k_d + k_d KC - k_r K)^2 + 4k_d^2 KC}}{2k_d K} \quad (III.24)$$

Le bilan matière s'écrit alors :

$$\frac{d^2C}{dx^2} - \frac{u}{D_A} \frac{dC}{dx} - \frac{1}{D_A} k_r \frac{KC_S}{1+KC_S} = 0 \quad (\text{III.25})$$

Ou encore :

$$\frac{d^2C}{dx^2} - \frac{u}{D_A} \frac{dC}{dx} - \frac{1}{D_A} k_d (C - C_S) = 0 \quad (\text{III.26})$$

La résolution de l'équation III.26 (voir annexe III.1) permet de trouver la solution suivante :

$$C = C_e \exp\left(\frac{x}{2} \left(\frac{u}{D_A} - \sqrt{\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d(1+KC_{Si}) + k_r K}}\right)\right) \quad (\text{III.27})$$

Une solution particulière, pour $x=L$, permet de déterminer la concentration à la sortie du microcanal C_{so} .

$$C_{so} = C_e \exp\left(\frac{L}{2} \left(\frac{u}{D_A} - \sqrt{\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d(1+KC_{Si}) + k_r K}}\right)\right) \quad (\text{III.28})$$

Le taux de conversion peut donc être estimé par :

$$X = 1 - \frac{C_{so}}{C_e} = 1 - \exp\left(\frac{L}{2} \left(\frac{u}{D_A} - \sqrt{\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d(1+KC_{Si}) + k_r K}}\right)\right) \quad (\text{III.29})$$

La relation III.29 permet de déterminer les constantes cinétique k_r et d'adsorption K étant donné le coefficient de transfert de matière k_D , qui peut être estimé à partir du nombre de Sherwood $k_D = Sh D_m / d_h$. Le tableau III.7 regroupe les différentes expressions du nombre du nombre de Sherwood et du coefficient de transfert de matière résultant.

Tableau III.7 : Expression du nombre de Sherwood et coefficient de transfert de matière k_D dans le microréacteur R1.

Référence	1 ^{er} cas : (Gorges et al, 2004)	2 ^{ème} cas : Graetz-Lévêque (Schweich, 2001)	3 ^{ème} cas : Ranz-Levenspiel (Schweich, 2001)
Sh	3,66	$1,86 \left(\frac{d_h}{L}\right)^{0,33} Re^{0,33} Sc^{0,33}$	$2 + 1,8 Re^{0,33} Sc^{0,33}$
k_D à 2,5 mL/h	$5,35 \cdot 10^{-6}$	$5,26 \cdot 10^{-6}$	$2,78 \cdot 10^{-5}$
k_D à 20 mL/h	$5,35 \cdot 10^{-6}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$7,34 \cdot 10^{-5}$

Nous allons envisager les trois cas possibles du nombre de Sherwood afin de regarder quelle expression convient le mieux à la représentation de nos résultats.

1^{er} cas : Nombre de Sherwood égale à 3,66

Pour un nombre de Sherwood constant de 3,66, utilisé dans le cas des microréacteurs (Gorges *et al*, 2004), nous avons calculé le taux de conversion en fonction du débit pour différentes valeurs de la constante de vitesse k_r et une valeur constante de $K=50$ L/mmol. Dans le cas du microréacteur R1, le taux de conversion théorique (courbes) et les valeurs expérimentales (points), sont représentés sur la figure III.30.

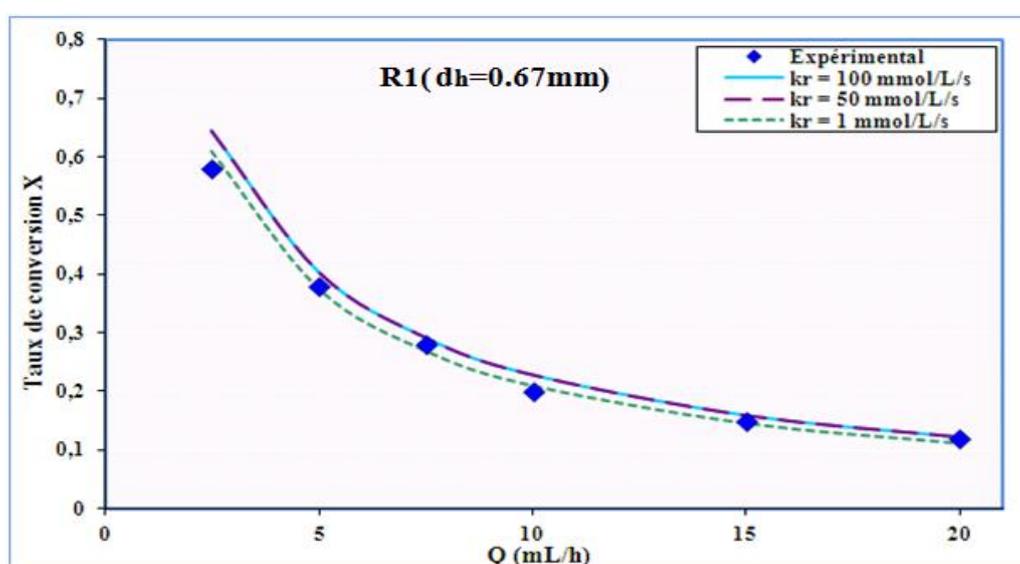


Figure III.30 : Comparaison du taux de conversion expérimental et du modèle, en fonction du débit dans le microréacteur R1, $C_e = 10$ mg/L ; $I = 1,5$ mW/cm² et $K = 50$ L/mmol.

Le modèle piston avec dispersion axiale représente bien les valeurs expérimentales du taux de conversion en fonction du débit dans le microréacteur R1.

Cependant, le modèle s'éloigne de plus en plus des points expérimentaux lorsque le diamètre hydraulique d_h augmente (Figure III.31).

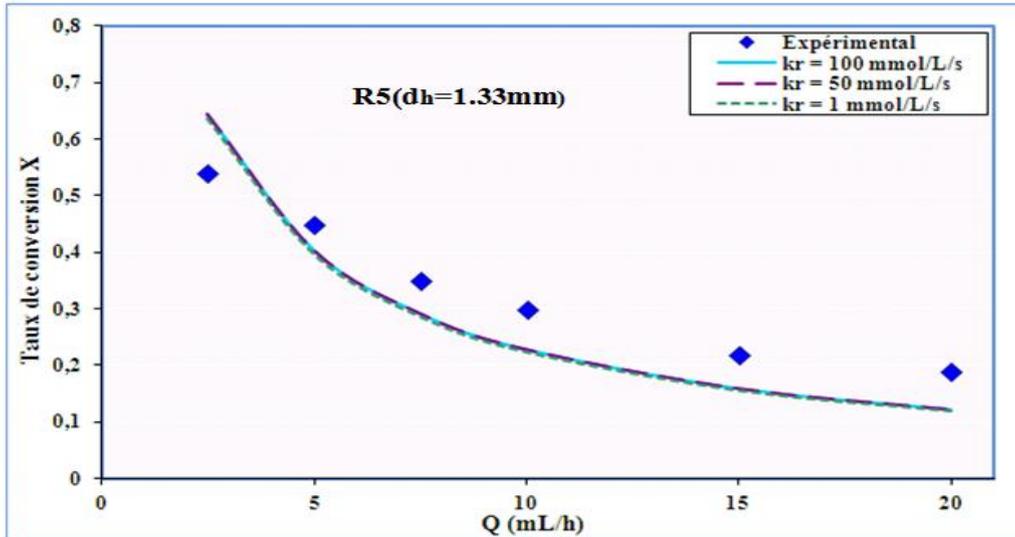


Figure III.31 : Comparaison du taux de conversion expérimental et du modèle, en fonction du débit dans le microréacteur R5, $C_e = 10 \text{ mg/L}$; $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ et $K = 50 \text{ L/mmol}$.

Etant donné que k_D est inversement proportionnel au diamètre hydraulique d_h , pour un nombre de Sherwood constant, l'augmentation du diamètre hydraulique entraîne donc une diminution du coefficient de transfert k_D .

Une sous estimation du coefficient de transfert de matière peut expliquer l'écart entre le modèle et les valeurs expérimentales. Le modèle de réacteur piston avec dispersion axiale ne permet pas de retrouver les valeurs expérimentales dans tous les microréacteurs pour un nombre de Sherwood fixé à 3,66.

2^{ème} cas : Nombre de Sherwood calculé par la relation de Graetz-Lévêque (GL)

Le nombre de Sherwood peut être calculé par la relation de Graetz-Lévêque valable pour des conduites à parois poreuse. Cette corrélation (Tableau III.7) dépend, du diamètre hydraulique, des nombres de Reynolds Re et Schmidt Sc défini par :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m} \quad \text{(III.30)}$$

Contrairement à la relation de (Gorges et al, 2004) la relation de Graetz-Lévêque (GL) ne permet pas de retrouver les valeurs expérimentales dans le microréacteur R1 de faible diamètre hydraulique (Figure III.32).

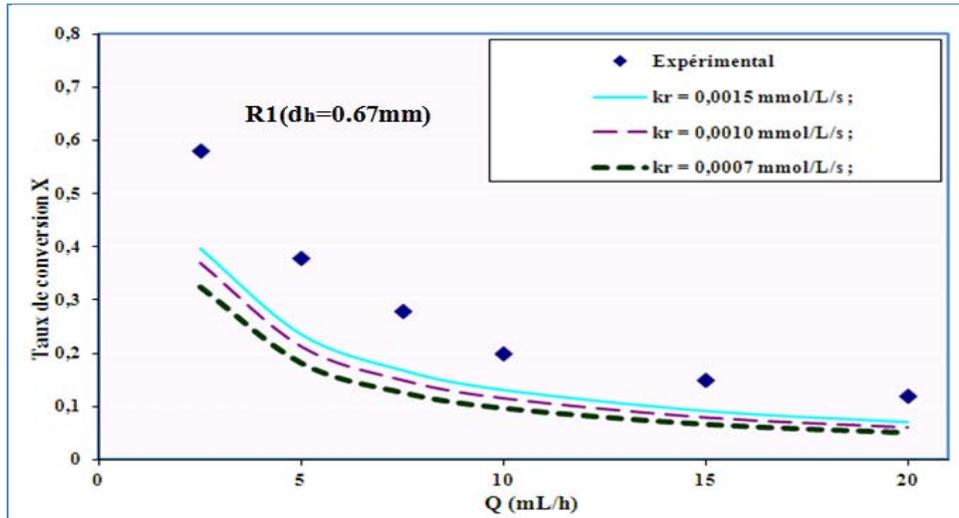


Figure III. 32 : Comparaison du taux de conversion expérimental et théorique calculé par le modèle (GL), en fonction du débit dans R1 ; $C_e = 10 \text{ mg/L}$, $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$, $K = 25 \text{ à } 100 \text{ L/mmol}$.

D'autre part, l'estimation de coefficient de transfert de matière par la relation de GL permet de bien représenter les valeurs expérimentales du taux de conversion en fonction du débit dans le microréacteur R5 (Figure III.33).

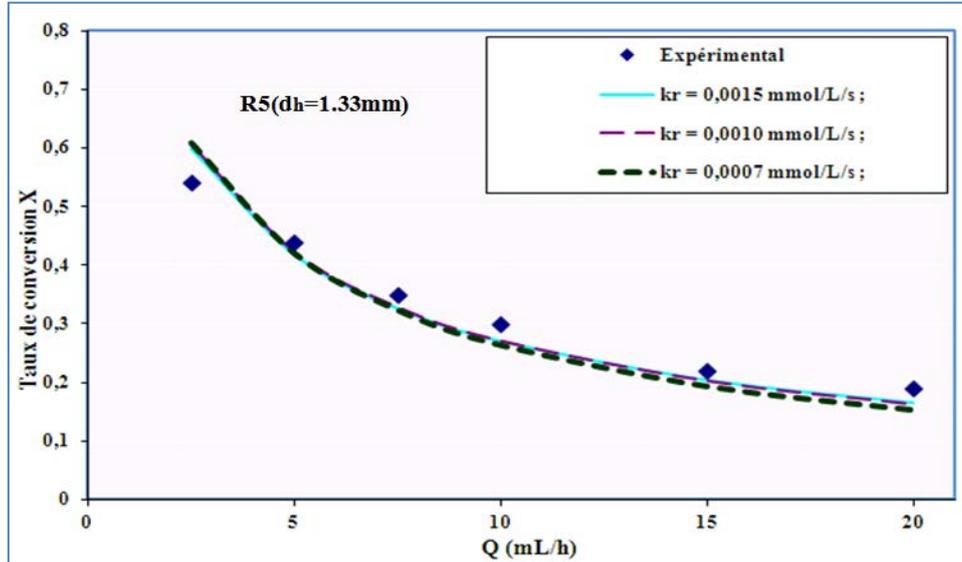


Figure III. 33 : Comparaison du taux de conversion expérimental et théorique calculé par le modèle GL, en fonction du débit dans R5 ; $C_e = 10 \text{ mg/L}$, $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$, $K = 25 \text{ à } 100 \text{ L/mmol}$.

Le modèle du réacteur piston avec dispersion axiale ne permet pas de retrouver les valeurs expérimentales dans tous les microréacteurs pour un nombre de Sherwood calculé par la relation de Graetz-Lévêque.

3^{ème} cas : Nombre de Sherwood calculé par la relation de Ranz-Levenspiel (RL)

Le nombre de Sherwood, calculé par la relation Ranz-Levenspiel, utilisé dans le cas des réacteurs utilisant des grains de catalyseur.

Le modèle piston avec dispersion axiale représente bien les valeurs expérimentales du taux de conversion en fonction du débit dans tous les microréacteurs (Figure III.34).

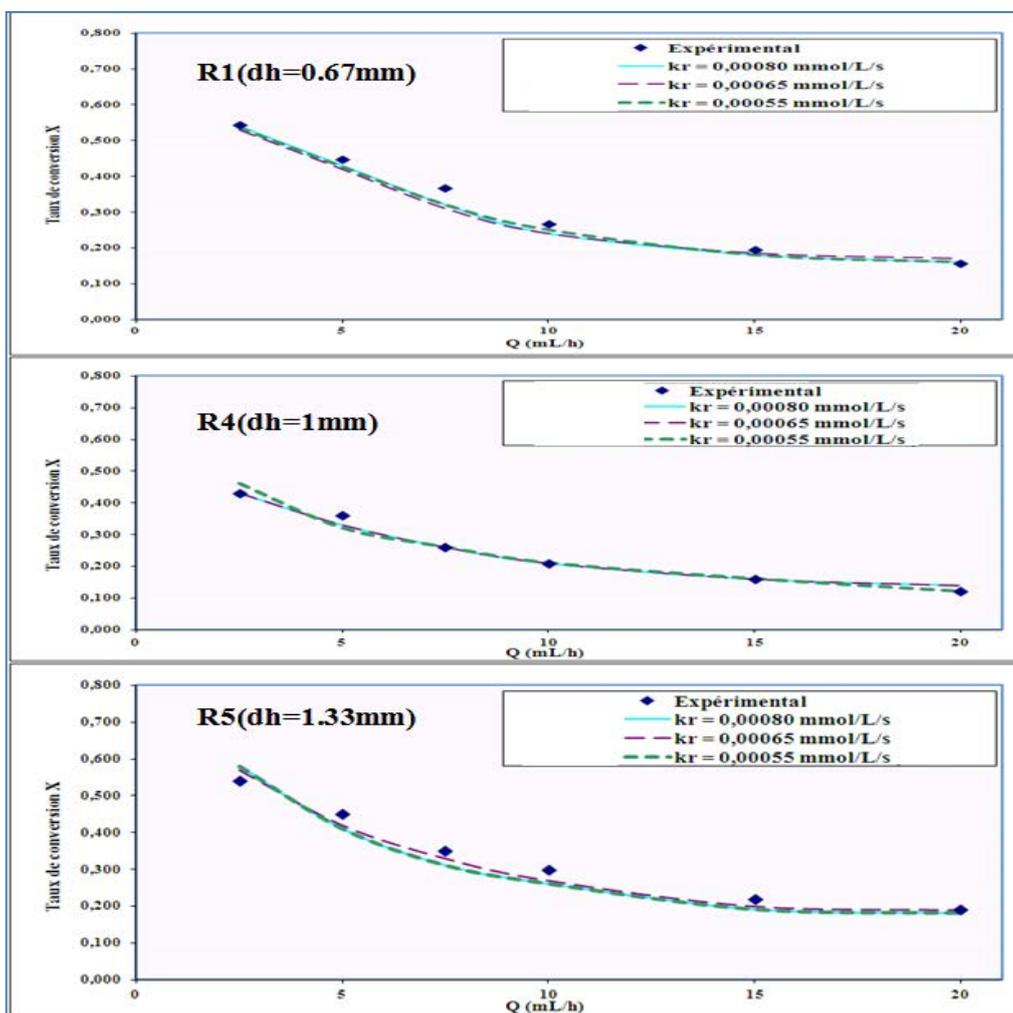


Figure III. 34 : Comparaison du taux de conversion expérimental et théorique (modèle RL), en fonction du débit, $C_e = 10 \text{ mg/L}$ et $I = 1,5 \text{ mW/cm}^2$, $K = 25$ à 100 L/mmol .

Généralement la relation de Ranz-Levenspiel est utilisée pour estimer le coefficient de transfert de matière pour les réacteurs à grains de catalyseurs sans tenir compte du diamètre hydraulique. Cependant, cette relation permet une bonne corrélation de nos résultats

expérimentaux quelle que soit la géométrie du microréacteur. Nous pouvons en conclure que, la surface catalytique peut être considérée comme un empilement de grains de catalyseur.

Dans le chapitre V, nous établirons une corrélation à partir de la simulation dont la forme est très proche de celle de Ranz-Levenspiel et qui tend à confirmer la validité de cette corrélation dans nos conditions expérimentales.

III.3.6 Evaluation de la limitation par le transfert de matière

La dégradation des molécules d'acide salicylique à la surface de TiO₂ provoque une chute de la concentration à la surface et crée un gradient de concentration entre le milieu réactionnel et la surface catalytique. La densité de flux de matière entre le fluide et la surface catalytique à travers la couche limite (voir chapitre IV) s'écrit :

$$N_D = k_D a (C_m - C_s) \quad (\text{III.31})$$

Avec :

- N_D : la densité de flux de matière (mol/m²/s),
- k_D : la coefficient de transfert de matière (m/s),
- a : l'aire interfaciale égale à l'air spécifique S_c/V (m⁻¹),
- C_m : la concentration moyenne en acide salicylique dans le milieu réactionnel (mol/m³),
- C_s : la concentration d'acide salicylique à la surface catalytique (mol/m³).

Le transfert de matière varie suivant l'hydrodynamique de l'écoulement, les dimensions caractéristiques des microcanaux et les propriétés physicochimique du réactif.

On définit la résistance de transfert de matière f_e , par la différence de concentration moyenne entre le milieu réactionnel et la surface catalytique rapportée à la concentration d'entrée moyenne du milieu réactionnel :

$$f_e = \frac{C_m - C_s}{C_m} \quad (\text{III.32})$$

L'évaluation de la limitation par le transfert de matière exige la connaissance de la concentration de surface, qui peut difficilement être déterminée expérimentalement. La concentration de surface C_s varie entre 0 et C_m (pas de gradient). Lorsque la diffusion à travers la couche limite est limitante (gradient maximal), la résistance f_e tend vers 1.

Pour évaluer la limitation par le transfert de matière dans les microcanaux, nous avons utilisé le nombre de Damköhler Da qui représente la vitesse de la réaction chimique par rapport à la vitesse de transfert des réactifs vers la surface catalytique (Charles *et al.*, 2011).

$$Da = \frac{kr}{k_D a / K + k_D C_m} \quad (III.33)$$

Lorsque $Da \gg 1$ la vitesse de la réaction est limitée par le transfert de matière. Inversement, si $Da \ll 1$ la réaction de surface est l'étape limitante de la réaction (Commenge *et al.*, 2002).

Dans nos conditions expérimentales, de concentrations et de débits, nous avons calculé un Damköhler Da compris entre 0,5 et 2 (Figure III.35).

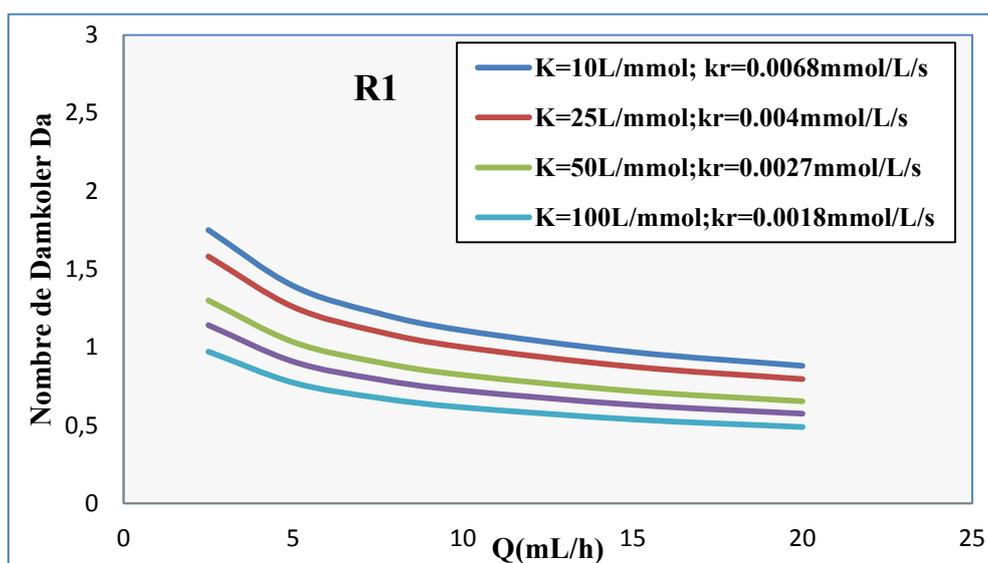


Figure III. 35 : Nombre Damköhler Da en fonction du débit pour différents couples K et kr ; k_D estimé par la relation de Ranz-Levenspiel.

Nous en concluons que la réaction, dans nos conditions expérimentales, peut être limitée par le transfert de matière.

III.3.7 Variation de la constante cinétique avec l'intensité

La constante cinétique k_r est une constante apparente qui dépend de l'intensité d'irradiation. En effet, l'étude de l'influence de l'intensité sur la dégradation photocatalytique (III.2.2) montre que la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique augmente avec l'intensité d'irradiation.

On peut alors définir la constante cinétique k_r par la relation :

$$k_r(I) = k_{r0} \cdot I^m \quad (III.34)$$

Une linéarisation logarithmique permet de déterminer le coefficient m dans le cas du microréacteur R1. Le coefficient m proche de l'unité, varie peu avec la constante K (Figure III.36).

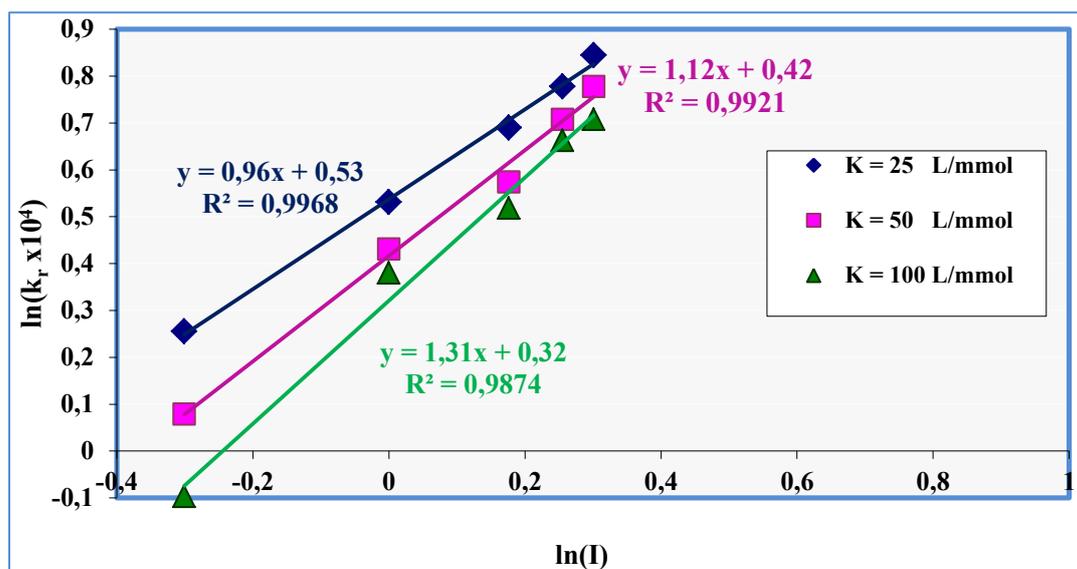


Figure III. 36 : Variation de $\ln(kr)$ en fonction de $\ln(I)$ pour différentes valeurs de K .

L'intensité d'irradiation est un paramètre important de la réaction photocatalytique. La modélisation de cette réaction avec un exposant égal à 1 permet une bonne corrélation des résultats.

III.4 Conclusion sur la réaction photocatalytique

Dans cette partie nous avons étudié la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique dans les différents microréacteurs. L'activité photocatalytique augmente proportionnellement à l'intensité d'irradiation. Celle-ci est favorisée en milieu dilué et varie peu en fonction de pH. L'augmentation de la teneur en oxygène dans le milieu réactionnel accélère la décomposition de l'acide salicylique sans changement notable sur le taux de conversion final.

La comparaison de l'activité photocatalytique dans les différentes configurations géométriques des microréacteurs a montré que le taux de conversion augmente avec la surface catalytique et le rapport S/V. La dégradation est favorisée par un canal peu profond.

L'analyse de la DTS dans les microcanaux, pour différents débits, montre une dissymétrie des signaux de sortie indiquant l'existence d'une dispersion axiale. Cette dispersion varie en fonction de la vitesse de l'écoulement et des dimensions caractéristiques du microcanal. De

plus, un gradient de concentration apparaît entre la surface catalytique et le milieu réactionnel, entraînant une couche limite perturbant l'écoulement.

La modélisation du taux de conversion par un réacteur piston avec dispersion axiale et faisant intervenir une limitation de transfert de matière permet de corréler les résultats expérimentaux avec le modèle.

Le coefficient de transfert de matière est un paramètre clé pour la modélisation du microréacteur et la détermination des constantes cinétiques et d'adsorption. La relation de Ranz-Levenspiel permet de déterminer le nombre de Sherwood et le coefficient de transfert de matière. Nous avons montré qu'elle est bien adaptée pour décrire les résultats expérimentaux et pensons que cette relation reste valide pour une surface catalytique constituée d'un empilement de particules.

Annexes III

AIII.1 Détermination de $C_S = f(C)$

La résolution de l'équation III.24 revient à résoudre l'équation de second degré suivante :

$$(-k_D a K) C_S^2 + (-k_D a + k_D a K C - k_r K) C_S + k_D a C = 0$$

Elle est de forme :

$$AY^2 + BY + E = 0$$

Avec :

$$\begin{aligned} A &= -k_D a K \\ B &= -k_D a + k_D K C - k_r K \\ E &= k_D a C \end{aligned}$$

Avec $k_d = k_{Da}$ (s^{-1})

Le discriminant de l'équation est donné par

$$\Delta = B^2 - 4AE = (-k_d + k_d K C - k_r K)^2 + 4k_d^2 K C \quad \Delta \text{ est positif puisque } B^2 \text{ et } -4AE \text{ sont positifs.}$$

Il existe donc deux solutions réelles :

$$Y_1 = \frac{-B + \sqrt{\Delta}}{2A} \quad \text{et} \quad Y_2 = \frac{-B - \sqrt{\Delta}}{2A}$$

On garde que la solution positive puisque $C_S \geq 0$.

La solution de l'équation est donc Y_2 :

$$C_S = \frac{-k_d + k_d K C - k_r K + \sqrt{(-k_d + k_d K C - k_r K)^2 + 4k_d^2 K C}}{2k_d K}$$

On en déduit les expressions de r_a et r_D en fonction de C :

$$r_a = k_r \frac{k_d + k_r K + \sqrt{(-k_d + k_d K C - k_r K)^2 + 4k_d^2 K C}}{2 + k_d + k_r K + \sqrt{(-k_d + k_d K C - k_r K)^2 + 4k_d^2 K C}}$$

$$r_D = \frac{k_d(1 + K C) + k_r K - \sqrt{(-k_d + k_d K C - k_r K)^2 + 4k_d^2 K C}}{2K}$$

AIII.2 Résolution de l'équation différentielle de degré 2.

L'équation différentielle III .26 est définie par :

$$\frac{d^2C}{dx^2} - \frac{u}{D_A} \frac{dC}{dx} - \frac{1}{D_A} k_d C(1 - A) = 0$$

Elle de la forme

$$y'' + by' + cy = 0$$

avec

$$b = -\frac{u}{D_A} = -\frac{Pe_{ax}}{L}$$

$$c = -\frac{1}{D_A} k_d(1 - A) = -\frac{1}{D_A} k_d \left(1 - \frac{k_d(1 + KC_{Si})}{k_d(1 + KC_{Si}) + k_r K}\right)$$

$$c = -\frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d(1 + KC_{Si}) + k_r K}$$

L'équation caractéristique est définie par :

$$Y^2 + bY + c = 0$$

La résolution de cette équation de second degré :

$$\Delta = b^2 - 4c = \left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{k_d(1 - A)}{D_A} = \left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d(1 + KC_{Si}) + k_r K}$$

Puisque $\Delta > 0$, les racines r_1 et r_2 de l'équation sont deux réels distincts :

$$r_1 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2} \text{ et } r_2 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2}$$

Ou encore :

$$r_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{u}{D_A} + \sqrt{\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d(1 + KC_{Si}) + k_r K}} \right)$$

$$r_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{u}{D_A} - \sqrt{\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d(1 + KC_{Si}) + k_r K}} \right)$$

Les solutions de l'équation III.26 sont de la forme :

$$x \mapsto \lambda \exp(r_1 x) + \mu \exp(r_2 x)$$

λ et μ : nombres réels

Les conditions aux limites sont :

$C = C_e$ lorsque $x = 0$ (entrée du microcanal),
 $C = 0$ lorsque la longueur est très grande $x \rightarrow \infty$,

En conséquence $\lambda = 0$ et $\mu = C_e$.

La solution de l'équation est finalement :

$$C = C_e \exp\left(\frac{x}{2} \left(\frac{u}{D_A} - \sqrt{\left(\frac{u}{D_A}\right)^2 + 4 \frac{1}{D_A} \frac{k_r K k_d}{k_d (1 + K C_{Si}) + k_r K}} \right)\right)$$

On suppose $C_{Si} = C_e$. A partir de la valeur de C_{Si} nous calculons une valeur de A, soit A_1 . Nous recommençons le calcul de C_{s0} en considérant que $C_{Si} = A_1 C$. La condition d'arrêt du programme est assurée lorsque C_{s0} est constante.

Chapitre IV : Hydrodynamique

IV.1 Introduction

Ce chapitre concerne l'étude hydrodynamique dans les différents microréacteurs. Cette étude comprend l'utilisation des modèles numériques avec le logiciel Comsol Multiphysics permettant de visualiser les profils de vitesse, les couches limites hydrodynamiques et de diffusion et les pertes de charge dans les microréacteurs. L'approche numérique fournit des informations locales, difficiles à atteindre expérimentalement.

L'étude hydrodynamique permettra de mieux comprendre les phénomènes de transport et de diffusion dans les microcanaux. En effet, le transport du polluant vers la surface catalytique est une étape primordiale dans le processus de dégradation photocatalytique. Plusieurs facteurs peuvent influencer la nature de l'écoulement et favoriser l'adsorption des molécules d'acide salicylique sur la surface catalytique.

IV.2 Profils de vitesse dans les microcanaux

Nous avons commencé nos investigations par la détermination du régime d'écoulement via le calcul du nombre de Reynolds correspondant à chaque débit et à chaque microcanal.

Les expériences et modélisations ont été réalisées dans des microréacteurs en considérant une concentration faible en acide salicylique, une masse volumique ($\rho=1000 \text{ kg/m}^3$) et une viscosité dynamique ($\mu=10^{-3} \text{ Pa.s}$) de l'eau constantes. Le tableau IV.1 regroupe les dimensions caractéristiques des microréacteurs étudiés :

Tableau IV. 1 : Dimensions caractéristiques des microréacteurs.

	Largeur l (mm)	Profondeur h (mm)	Longueur L (mm)	Section de passage S_p (mm ²)	Périmètre mouillé p_m (mm)	Diamètre hydraulique d_h (mm)
R1	1	0,5	70	0,5	3	0,67
R2	2	0,5	70	1	5	0,80
R3	1,5	0,5	70	0,75	4	0,75
R4	1,5	0,75	70	1,125	4,5	1,00
R5	2	1	70	2	6	1,33
Rinox	1,5	0,5	70	0,75	4	0,75
Ralum	1,5	0,5	70	0,75	4	0,75

Avec :

- p_m : Le périmètre mouillé du microcanal recouvert par la lame de verre ;
 $p_m=2(l+h)$,
- S_p : La section de passage ; $S_p=l*h$,
- d_h : Le diamètre hydraulique= $4S_p/p_m$.

On définit le nombre de Reynolds par :

$$Re = \frac{\rho d_h U_m}{\mu} \quad (IV.1)$$

Avec U_m la vitesse moyenne d'écoulement ; $U_m= Q/S_p$. La vitesse moyenne est proportionnelle au débit et inversement proportionnelle à la section de passage (Figure IV.1.).

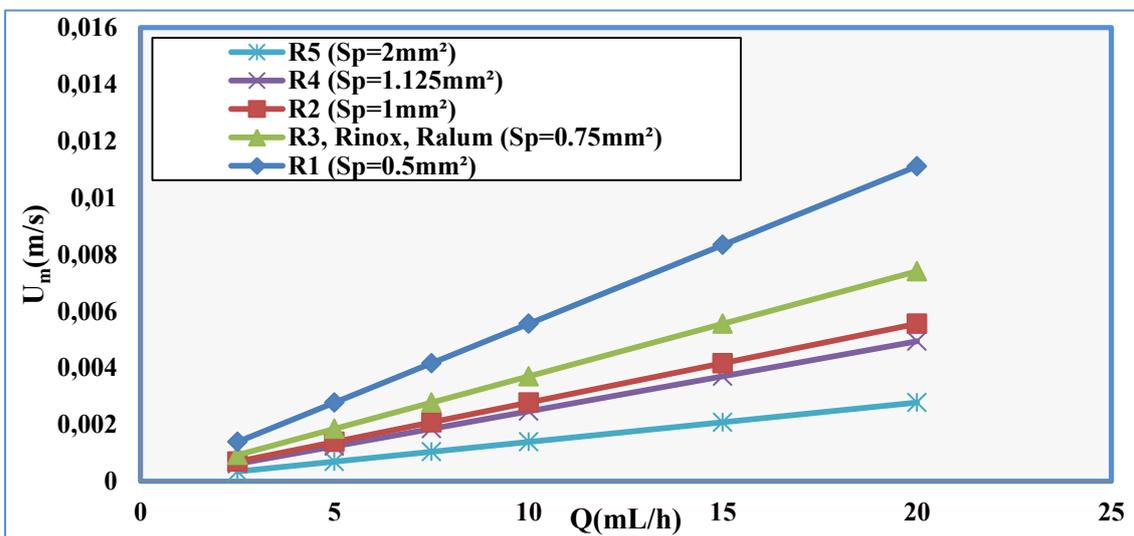


Figure IV. 1: Variation de la vitesse moyenne d'écoulement en fonction du débit.

Le nombre de Reynolds représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses, et permet ainsi de caractériser le régime d'écoulement.

Sur le diagramme IV.2 sont représentés les nombres de Reynolds calculés pour chaque microréacteur testé à différents débits. Le nombre de Reynolds est très faible et dans tous les cas compris entre 1 et 8. Nous en déduisons que, dans nos conditions expérimentales, le régime d'écoulement est laminaire. En revanche, le régime laminaire n'empêche pas la formation de zones de recirculation locales à proximité de la surface dans les microcanaux.

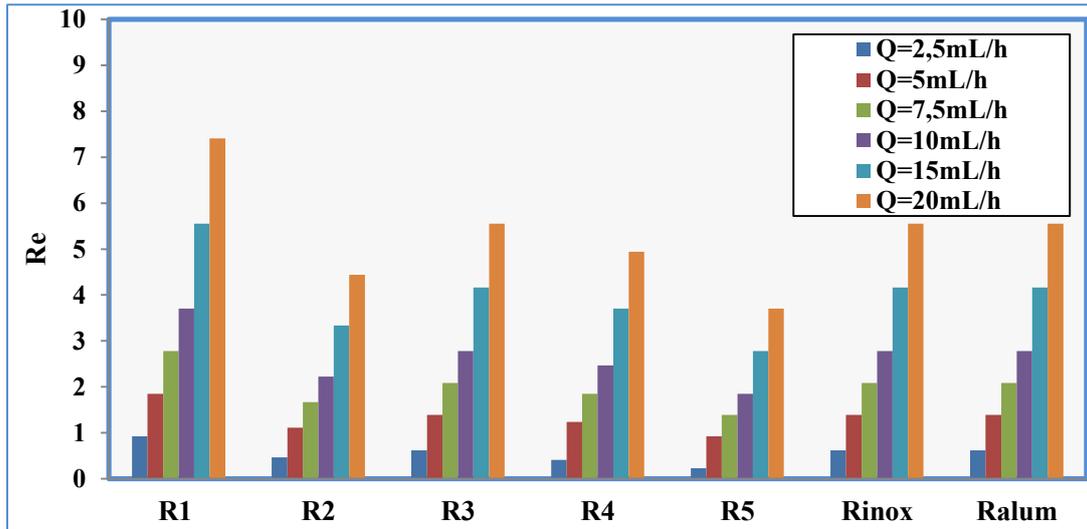


Figure IV. 2 : Nombres de Reynolds dans les microréacteurs à différents débits.

IV.2.1 Profils de vitesse suivant la hauteur du microcanal

En régime laminaire, lorsqu'un fluide s'écoule dans un microcanal à une vitesse moyenne U_m , les conditions de non-glissement imposent des vitesses nulles sur les parois internes. La vitesse loin des parois est supérieure à zéro et inférieure ou égale à la vitesse de l'écoulement non perturbé U_{max} (Shah, 1978 ; Barbaros, 2006 ; Yarin, 2009).

La figure IV.3 est un schéma représentatif du microcanal.



Figure IV.3 : Schéma représentatif du microcanal.

L'équation de Hagen-Poiseuille, en régime laminaire permet de déterminer la vitesse théorique sur la hauteur (suivant y) à une position x donnée sur la longueur du microcanal (Shah,1978).

$$U_x(y) = U_{max} \left[1 - \left(\frac{y}{\left(\frac{h}{2}\right)} \right)^n \right] \quad (IV.2)$$

Le coefficient n dépend du facteur de forme $\alpha=h/l$ suivant la relation suivante :

$$n = \begin{cases} 2 & \text{si } \alpha \leq 1/3 \\ 2 + 0,3(\alpha - 1/3) & \text{si } \alpha \geq 1/3 \end{cases}$$

Pour les différentes géométries des microréacteurs, le coefficient n est très proche de 2. Le profil de vitesse est une parabole en fonction de la hauteur du microcanal, où la vitesse maximale U_{\max} est donnée par :

$$U_{\max} = -\frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dx} h^2 \quad (\text{IV.3})$$

La vitesse moyenne est facilement déterminée à partir de l'expression suivante :

$$U_m = \frac{1}{2h} \int_{-h}^h U(y) dy \quad (\text{IV.4})$$

On obtient finalement l'expression de la vitesse moyenne en fonction de la vitesse maximale :

$$U_m = -\frac{1}{3\mu} \frac{dp}{dx} h^2 = \frac{2}{3} U_{\max} \quad (\text{IV.5})$$

La vitesse maximale est une fois et demi la vitesse moyenne ($U_{\max} = 1,5 U_m$). La figure IV.4 représente les profils de vitesse calculés à partir de la relation (IV.2), pour les différents microréacteurs. La vitesse maximale U_{\max} est donnée par la relation (IV.5).

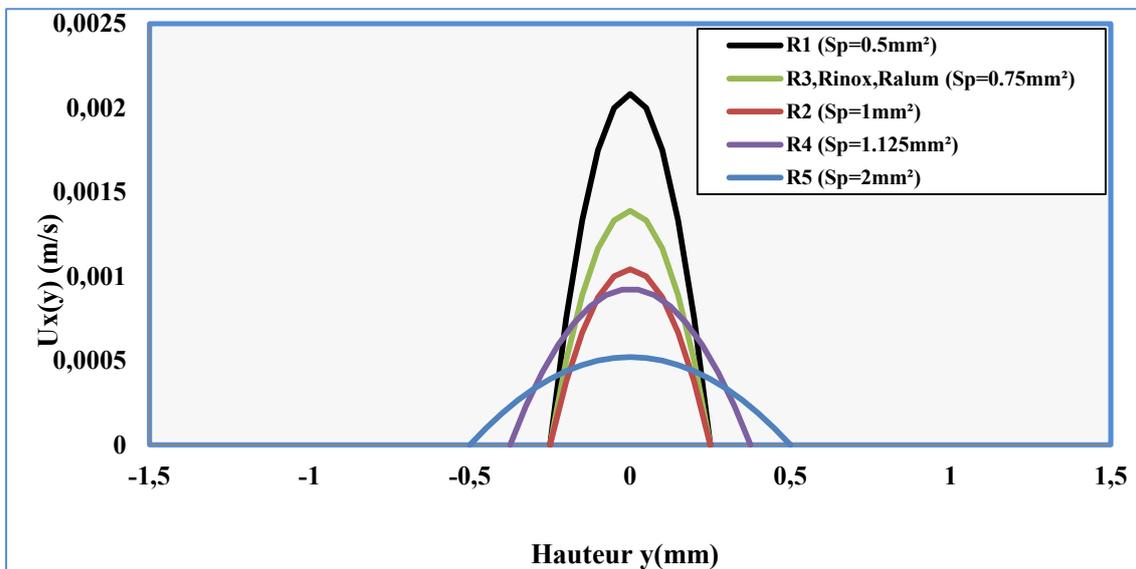


Figure IV. 4: Profils de vitesse suivant la hauteur du microcanal à la position x ; cas des différents microréacteurs à $Q = 2,5 \text{ mL/h}$.

Pour les microréacteurs R1, R2, R3, Rinox, Ralum, de même profondeur ($h=0,5 \text{ mm}$), la vitesse diminue dans le microréacteur le plus large. En effet, la vitesse d'écoulement

augmente avec la diminution de la section de passage. Pour les microréacteurs R4 et R5, de profondeurs respectives $h= 0,75$ mm et $h= 1$ mm, les profils de vitesse deviennent plus aplatis. En effet, lorsque la profondeur du microcanal augmente, la section de passage augmente et la vitesse diminue.

IV.2.2 Gradients de vitesse dans les différents microcanaux

Pour mieux comprendre le comportement hydrodynamique des microréacteurs, nous avons complété l'étude théorique par une simulation numérique permettant de cartographier les gradients de vitesse dans les différents microcanaux.

La figure IV.5 permet de visualiser les profils de vitesse en 2D, suivant la hauteur, tout au long du microcanal. On remarque que le gradient de vitesse est plus important dans le microcanal le plus profond. En effet, la section de passage du microréacteur R1 est plus importante que celles de R5 et R4. Par conséquent les gradients de vitesse dans R1 sont plus marqués. La simulation de l'écoulement dans les microcanaux permet de montrer que le fluide s'accélère à l'entrée des microréacteurs R4 et R5, puis il décélère rapidement à l'intérieur des microcanaux. Cette chute de la vitesse d'écoulement s'explique par l'élargissement de la section de passage. A la sortie des microcanaux R4 et R5 les sections de passage se rétrécissent et causent une augmentation brusque de la vitesse de sortie.

Pour le réacteur R1, une fois que l'écoulement est établi, le profil de vitesse est identique en tout point. Par ailleurs, on note toujours la présence de zones mortes en forme de coin à l'entrée et à la sortie des microcanaux. L'apparition de cette zone est d'autant plus marquée que la hauteur du microcanal est plus importante.

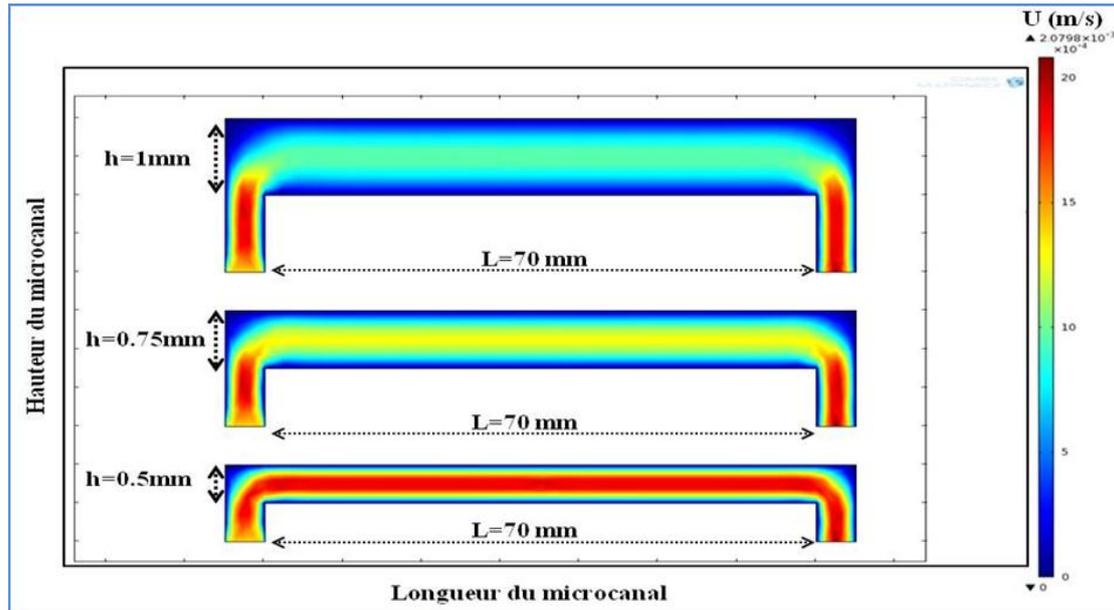


Figure IV. 5: Profils de vitesse dans une coupe longitudinale du microcanal R1 ($h=0,5\text{mm}$), R4 ($h = 0,75\text{ mm}$) et R5 ($h = 1\text{ mm}$), $Q = 2,5\text{ mL/h}$.

Dans le paragraphe III.2.3.1, la variation du taux de conversion X de l'acide salicylique a été étudiée en fonction du débit d'alimentation Q dans des microréacteurs de mêmes largeurs et longueurs mais de profondeurs différentes.

Les résultats expérimentaux ont montré que la dégradation photocatalytique est meilleure dans le microcanal le moins profond. Ces résultats ont été expliqués par un effet favorable du rapport surface sur volume.

En tenant compte des conditions d'écoulement, le gradient de vitesse est plus marqué dans le réacteur le moins profond, ce qui favorise la formation des zones de recirculation près de la surface catalytique. Dans ces zones, les molécules sont animées d'un mouvement aléatoire permettant d'augmenter la probabilité de rencontre avec la surface catalytique.

IV.2.3 Longueur d'établissement du régime hydraulique

L'évolution de la vitesse dans le microcanal R3 fait apparaître deux régions distinctes comme représentées sur la figure IV.6. La première zone ($L < 20\text{ mm}$) correspond à un profil de vitesse non établi et les effets visqueux sont importants près des parois et au cœur du microcanal. Dans la deuxième zone, le profil de vitesse est établi.

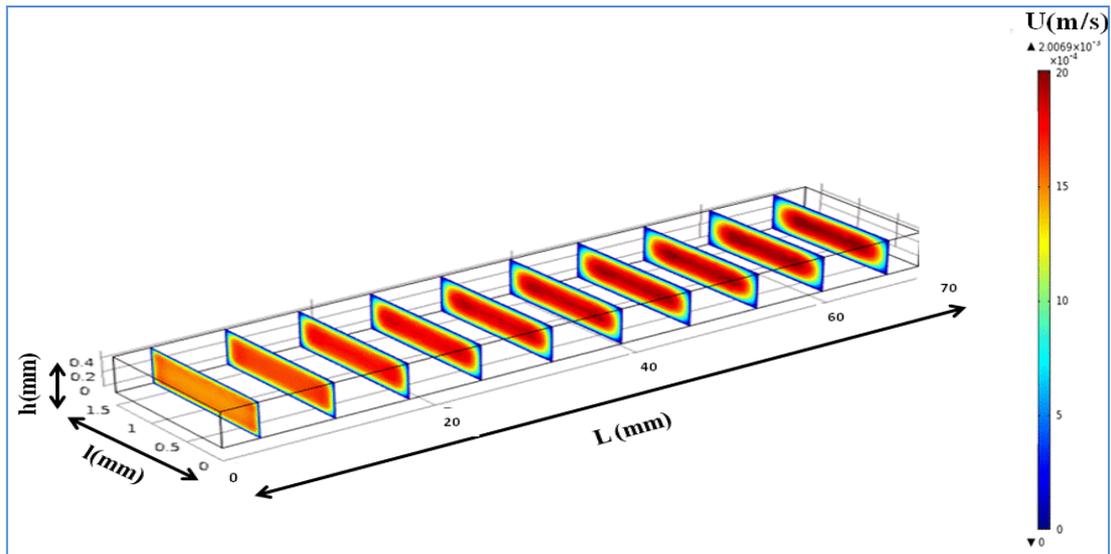


Figure IV. 6 : Profils de vitesse le long du microcanal R3, $Q = 2,5 \text{ mL/h}$.

Le fluide est ralenti au voisinage des parois. La conservation du débit volumique pour un écoulement incompressible entraîne alors une accélération de l'écoulement au cœur du microcanal.

La figure IV.6 montre que le gradient de vitesse entre le centre du microcanal et les parois devient de plus en plus important en s'éloignant de l'entrée. Ce gradient de vitesse devient constant à partir d'une longueur caractéristique du microcanal appelée longueur d'établissement hydraulique L_e .

La figure IV.7 représente la variation de la vitesse en fonction de la longueur au cœur du microcanal R3, pour un débit de 2,5ml/h.

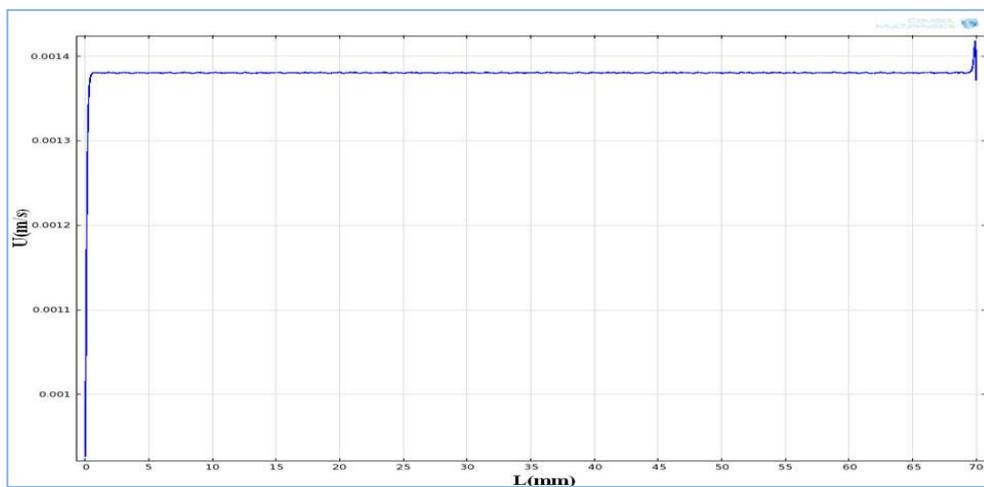


Figure IV. 7 : Profils de vitesse d'écoulement le long du microcanal R3 avec $Q = 2,5 \text{ mL/h}$.

La vitesse dans le microcanal augmente brusquement sur une longueur très faible à l'entrée du microcanal pour atteindre un palier très rapidement. À la sortie du microcanal, on remarque une légère fluctuation de la vitesse d'écoulement. Cette perturbation peut s'expliquer par un défaut numérique lié aux conditions aux limites à la sortie du microcanal.

Un vue agrandie (zoom) sur l'entrée du microcanal (Figure IV.8) montre que la longueur d'établissement est de l'ordre de 0,4 mm, ce qui correspond à 0,5 % de la longueur totale du microcanal.

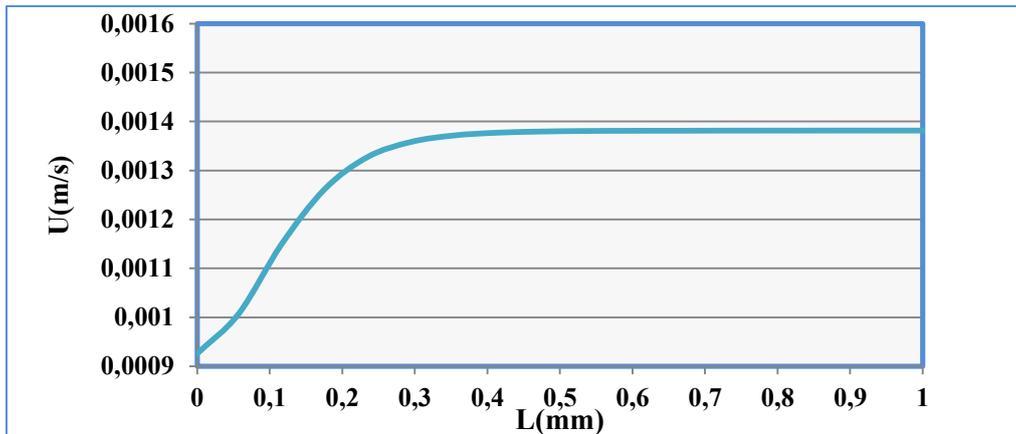


Figure IV. 8 : Profils de vitesse d'écoulement sur une longueur de 1mm dans R3, $Q = 2,5\text{mL/h}$.

La longueur d'établissement hydraulique ainsi déterminée est comparée à la valeur théorique calculée par la relation (IV.6) utilisée par (Kabar, 2010) pour estimer la longueur d'établissement hydraulique L_e applicable sur les minis et microréacteur.

$$\frac{L_e}{d_h} = \frac{0.6}{1 + 0.035\text{Re}} + 0.056\text{Re} \quad (\text{IV. 6})$$

La longueur d'établissement hydraulique estimée par la relation (IV.6), pour un débit de 2,5ml/h dans le microcanal R3 de diamètre hydraulique $d_h=0,38$ mm est de l'ordre de 0,46 mm. Soit 13% plus grande que la longueur estimée par le logiciel de simulation COMSOL.

Cette différence peut être expliquée par le fait que le microcanal est relié à un tuyau assurant l'alimentation en fluide et qui est de même dimension. Par conséquent, le fluide entre dans le microcanal à moitié développé ce qui réduit considérablement la longueur d'établissement hydrodynamique.

IV.2.3.1 Influence du débit

Pour mettre en évidence l'influence du débit à l'entrée du microcanal sur la longueur d'établissement hydraulique, nous avons utilisé le logiciel de simulation COMSOL pour visualiser le comportement hydrodynamique du réacteur R3 à différents débits.

La figure IV.9 représente la variation de la vitesse d'écoulement le long du microcanal R3 pour différents débits.

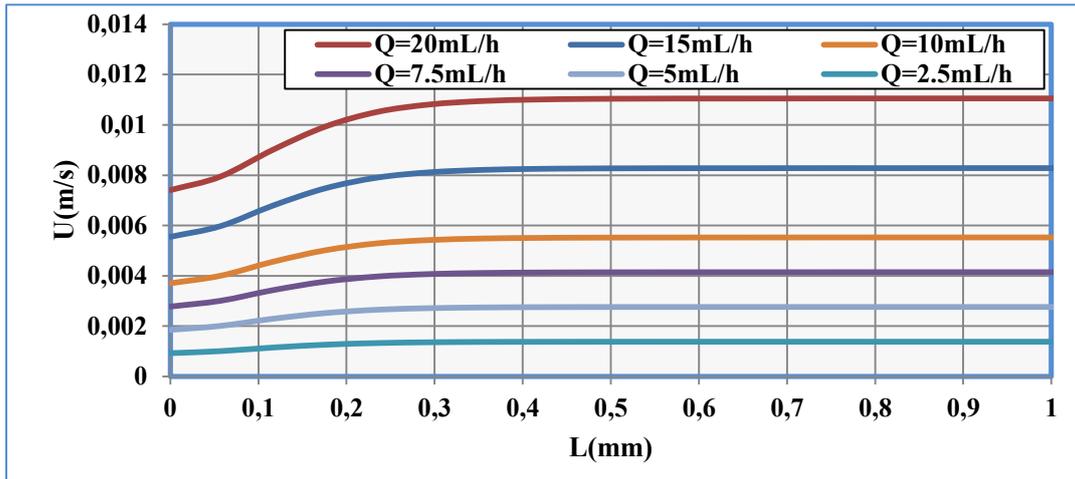


Figure IV. 9 : Profils des vitesses le long du microcanal R3 pour différents débits.

La longueur d'établissement hydraulique augmente avec le débit. A forts débits, le fluide est fortement accéléré au cœur du microcanal pour compenser le ralentissement de la vitesse près des parois.

La différence considérable entre les vitesses d'écoulement au cœur et près des parois nécessite une longueur plus importante, par rapport aux faibles débits, pour que le profil de vitesse soit établi.

Le tableau IV.2 regroupe les valeurs des longueurs d'établissement hydraulique estimées par COMSOL et par la relation (IV.6). Le profil de la vitesse à l'entrée du microcanal commence à se développer dans le tuyau en amont du microcanal, ce qui explique la différence entre les valeurs estimées et les valeurs calculées.

Tableau IV. 2: Longueurs théoriques et numériques d'établissement hydraulique.

Q (mL/h)	L_e numérique (mm)	L_e théorique (mm)
2,5	0,40	0,46
5	0,42	0,48
7,5	0,45	0,50
10	0,48	0,52
15	0,52	0,56
20	0,56	0,61

IV.2.3.2 Influence de la géométrie sur la longueur d'établissement hydraulique

Pour étudier l'influence de la géométrie du microcanal sur la longueur d'établissement hydraulique, nous avons comparé les réacteurs R3, R4 et R5 de profondeurs respectives 0,5 mm, 0,75 mm et 1 mm. L'estimation des longueurs d'établissement hydraulique a été réalisée par le logiciel de simulation COMSOL Mutiphysics.

La figure IV.10 montre que la longueur d'établissement est plus faible pour le microréacteur le moins profond.

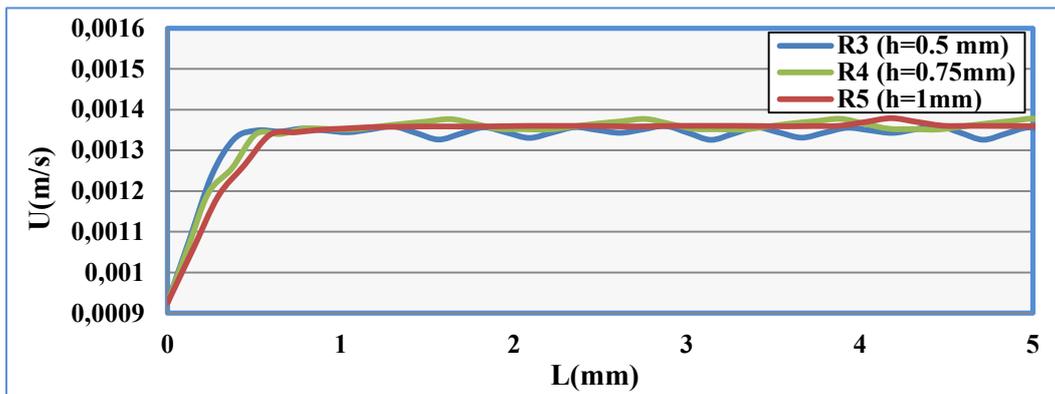


Figure IV. 10: Profils des vitesses le long du microcanal pour différentes profondeurs.

Dans le réacteur R5, le plus profond, la longueur d'établissement hydraulique est plus importante. En contrepartie, le profil de la vitesse au cœur du microcanal est plus stable. La fluctuation de la vitesse au cœur du microcanal le moins profond est plus importante. Cette fluctuation est de l'ordre de $\pm 8\%$ de la vitesse maximale U_{\max} . Cette fluctuation peut être expliquée par un défaut numérique lié au type de maillage utilisé.

IV.3 Etude de la couche limite

IV.3.1 Couche limite hydrodynamique

La couche limite est une zone d'interface entre un corps et le fluide environnant lors d'un mouvement relatif entre les deux. On y observe les effets de la viscosité. Elle est un élément important en mécanique des fluides, aérodynamique, etc.

On considère un microcanal de 0,5 mm de hauteur, 1,5 mm de largeur et de 70 mm de longueur, dans lequel s'écoule une solution d'acide salicylique avec une vitesse U . La figure IV.11 représente le microcanal étudié. Les axes x et y représentent respectivement la longueur et la profondeur du microcanal. La vitesse d'écoulement U est la somme de deux composantes de vitesse U_x et U_y respectivement suivant les axes x et y .

Avec :

- U : vitesse d'écoulement (m/s),
- U_x : composante de vitesse suivant x (m/s),
- U_y : composante de vitesse suivant y (m/s).

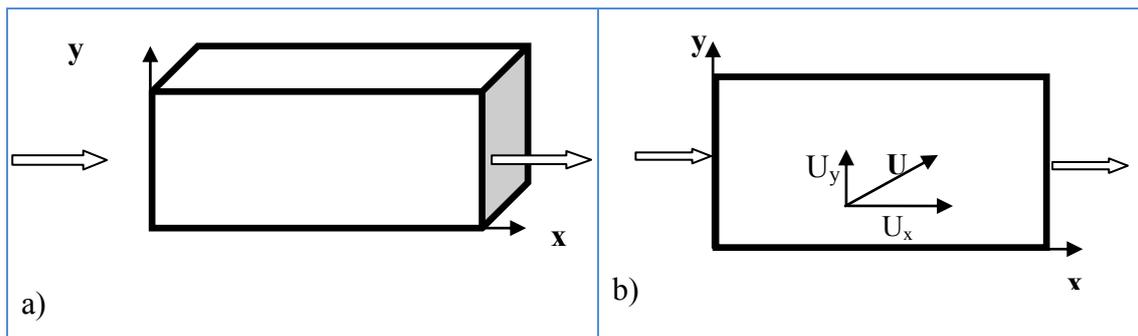


Figure IV. 11: Schémas représentatifs du microcanal; a)vue en perspective et b) coupe 2D longitudinale.

La figure IV.12 montre que lorsqu'un fluide réel s'écoule le long d'une paroi supposée fixe, les conditions de non-glissement à la paroi de la plaque imposent des vitesses nulles. La vitesse loin de la paroi est inférieure ou égale à la vitesse de l'écoulement non perturbé U_{\max} (Schlichting, 1968). A une position x donnée, la composante de vitesse U_x ne dépend que de la hauteur y : $U_x=U_x(y)$.

On définit l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique δ_h suivant l'axe (y) telle que :

$$U_x(\delta_h) = 0.99U_{\max} \quad (\text{IV.7})$$

$U_x(\delta_h)$: Vitesse d'écoulement à une hauteur égale à l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique (m/s), soit égale à 99% de la vitesse de l'écoulement non perturbé U_{\max} (m/s).

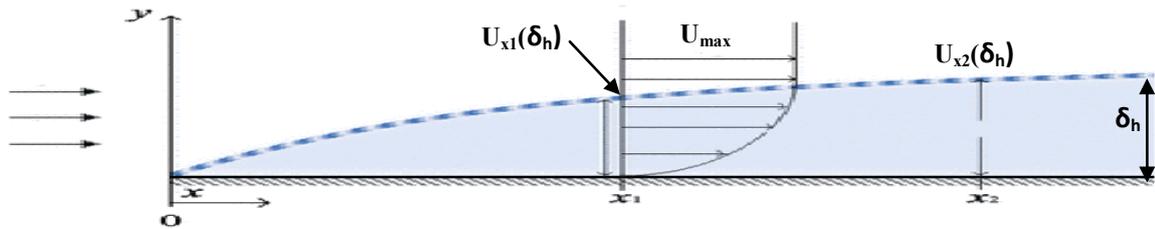


Figure IV. 12: Variation de la vitesse d'écoulement au travers d'une couche limite au dessus d'une plaque plane.

Lorsque le fluide est peu visqueux (notre cas), on peut utiliser les équations Navier-Stokes simplifiées avec des équations de continuité. Pour un écoulement bidimensionnel incompressible en coordonnées cartésiennes on a donc les relations suivantes (Wilkes, 2006 ; Schlichting, 1968) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho U_y)}{\partial y} = 0 \quad (\text{IV.8})$$

$$\rho \left(\frac{\partial U_x}{\partial t} + U_x \frac{\partial U_x}{\partial x} + U_y \frac{\partial U_x}{\partial y} \right) = - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 U_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U_x}{\partial y^2} \right) \quad (\text{IV.9})$$

$$\rho \left(\frac{\partial U_y}{\partial t} + U_x \frac{\partial U_y}{\partial x} + U_y \frac{\partial U_y}{\partial y} \right) = - \frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 U_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U_y}{\partial y^2} \right) \quad (\text{IV.10})$$

Avec :

U_x et U_y : les composantes de vitesse respectivement suivant les axes x et y (m/s),

ρ : la masse volumique du fluide en écoulement (kg/m^3),

μ : la viscosité dynamique du fluide en écoulement (Pa s),

p : la pression du fluide en un point (Pa).

Le système d'équations (IV.8), (IV.9) et (IV.10) peut être simplifié en considérant que la composante de la vitesse perpendiculaire à la paroi est inférieure à la composante parallèle: $U_y \ll U_x$.

De plus, le fluide est incompressible et la pression statique p ne dépend pas de la direction de l'écoulement. Par conséquent :

$$\frac{\delta p}{\delta t} = 0 \text{ et } \frac{1}{\rho} \frac{\delta p}{\delta x} = \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dx}$$

U_x ne dépend que de la hauteur y : $U_x = U_x(y)$. En considérant ces hypothèses, le système d'équations (IV.8), (IV.9) et (IV.10) peut être écrit sous la forme suivante :

$$\frac{\partial U_x}{\partial x} + \frac{\partial U_y}{\partial y} = 0 \quad (\text{IV.11})$$

$$\rho(U_x \frac{\partial U_x}{\partial x} + U_y \frac{\partial U_x}{\partial y}) = \mu \frac{\partial^2 U_x}{\partial y^2} \quad (\text{IV.12})$$

La résolution numérique du système d'équations (IV.11) et (IV.12) montre que l'épaisseur de la couche limite est inversement proportionnelle au nombre de Reynolds linéique :

$$\frac{\delta_h(x)}{x} = \frac{1}{\sqrt{\text{Re}_x}} \quad (\text{IV.13})$$

Avec Re_x est le nombre de Reynolds linéique défini en fonction de x et non du diamètre hydraulique.

$$\text{Re}_x = \frac{\rho u x}{\mu} \quad (\text{IV.14})$$

Lorsque $\text{Re}_x \gg 1$, l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique δ_h peut être calculé par la relation (IV.13) (Wilkes, 2006).

Le tableau IV.3 regroupe les nombres de Reynolds calculés pour différentes positions du microcanal et pour différents débits.

Tableau IV. 3: Nombres de Reynolds linéiques pour différentes positions le long du microcanal et pour différents débits.

Q (ml/h) \ x (mm)	2,5	5	7,5	10	15	20
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	9,26	18,52	27,78	37,04	55,56	74,07
20	18,52	37,04	55,56	74,07	111,11	148,15
30	27,78	55,56	83,33	111,11	166,67	222,22
40	37,04	74,07	111,11	148,15	222,22	296,30
50	46,30	92,59	138,89	185,19	277,78	370,37
60	55,56	111,11	166,67	222,22	333,33	444,44
70	64,81	129,63	194,44	259,26	388,89	518,52

Le tableau IV.3 ainsi que la figure IV.13 montrent que dans notre cas et quel que soit le débit et pour une position différente de la position initiale $x=0$, le nombre de Reynolds ainsi défini est supérieur à l'unité.

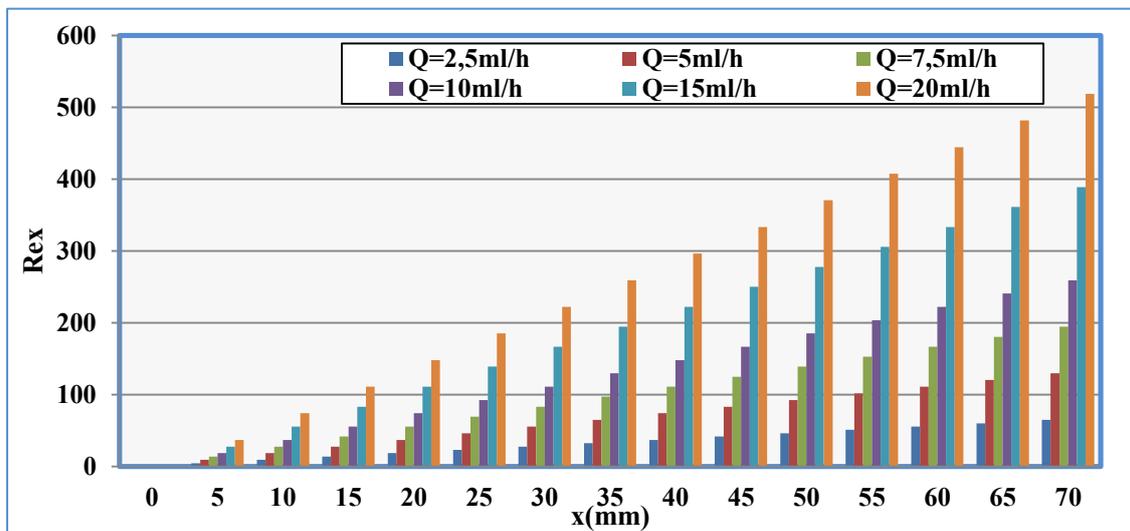


Figure IV. 13: Variation du nombre de Reynolds R_{ex} en fonction de la position x et du débit d'écoulement Q dans le microcanal.

Nous avons représenté l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique pour différents débits dans le cas où le fluide est en contact avec une seule paroi, celle du dessous (Figure IV.14).

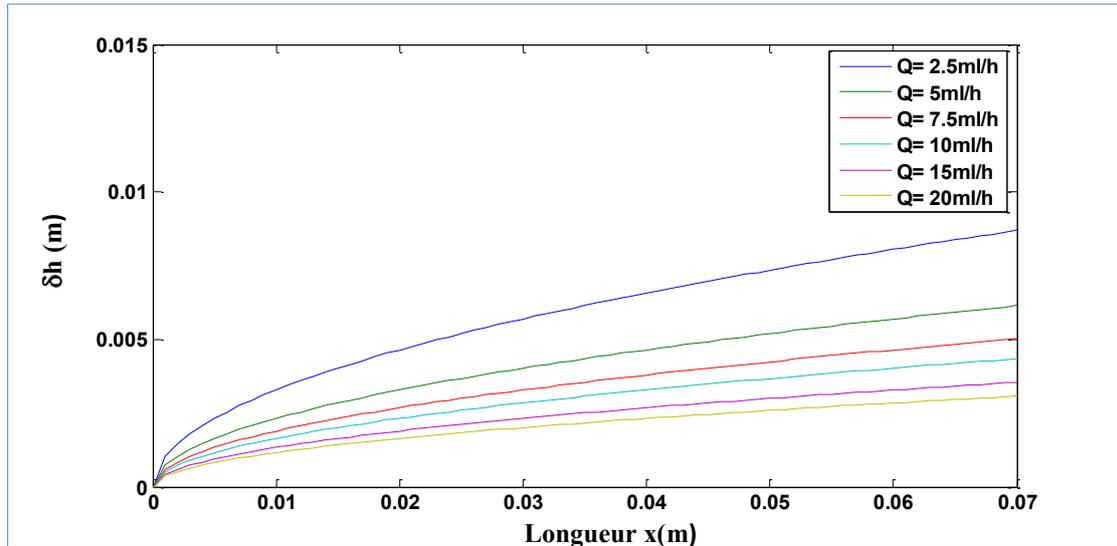


Figure IV. 14: Variation de l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique tout au long du microcanal à différents débits.

On montre que l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique augmente lorsque le débit diminue. En effet l'épaisseur de la couche est inversement proportionnelle au nombre de Reynolds qui, à son tour, est proportionnel au débit. L'écoulement, dans la zone de la couche limite, est perturbé par la paroi de contact.

Pour montrer clairement la variation des épaisseurs des couches limites hydrodynamiques, lorsque le fluide s'écoule entre deux plans parallèles, nous avons considéré, à titre d'exemple, une hauteur du microcanal 20 fois plus grande que le microcanal étudié, et correspondant à une hauteur de 10 mm.

L'épaisseur de la couche limite hydrodynamique, pour un écoulement entre deux plans et pour chaque débit compris entre 2,5 et 20 ml/h, est représentée sur la figure IV.15.

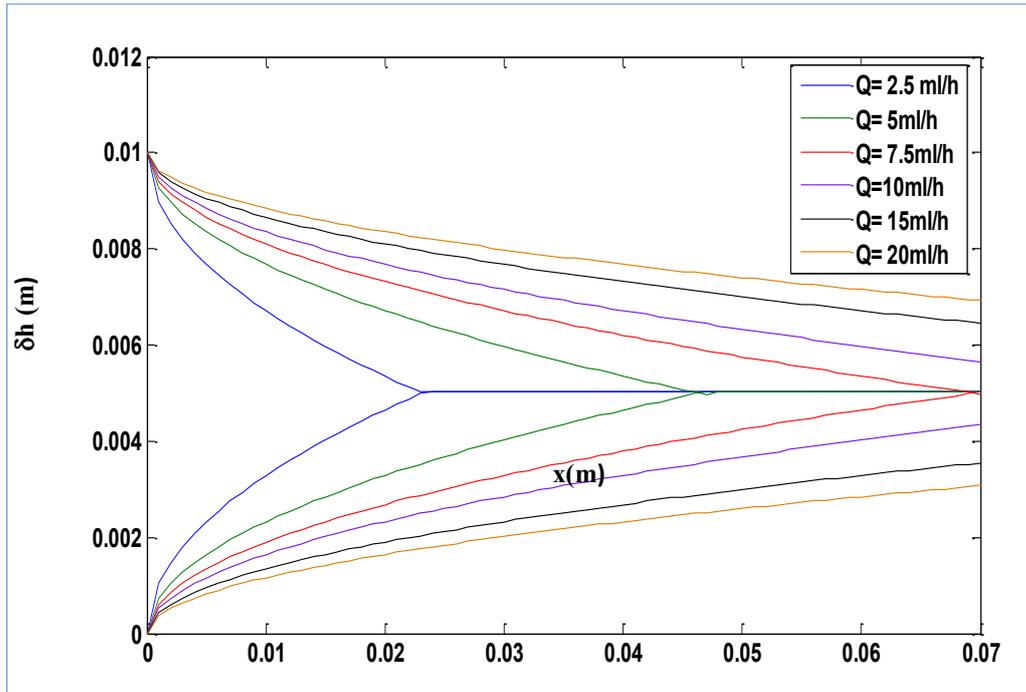


Figure IV. 15: Variation de l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique tout au long du microcanal de hauteur $h=10$ mm à différents débits, pour un écoulement entre deux plan parallèles.

On montre que pour un débit faible, les deux couches limites engendrées par le frottement aux parois (dessus et dessous) se croisent rapidement à mi-hauteur du microcanal. Tandis que pour un faible débit, les couches limites s'étalent le long du microcanal sans se rejoindre. Pour les débits les plus faibles, les couches limites se rejoignent à une position comprise entre 0,01 % et 0,4 % de la longueur total du microcanal.

Le cas de la figure IV.16 correspond à nos conditions expérimentales où le microréacteur est composé d'un microcanal recouvert par une lame de verre ; les deux couches limites hydrodynamiques se croisent très rapidement près de l'entrée du microcanal. En effet, pour un débit maximal de 20 ml/h les couches limites se croisent à 0,45 mm de l'entrée, ce qui représente une longueur de 0,5 % de la longueur total du microcanal (Figure IV.16). En raison de la faible valeur de la longueur, la figure n'a pas été représentée à l'échelle réelle des dimensions du microcanal.

Dans la couche limite hydrodynamique, l'écoulement est influencé par la paroi solide et cette influence ne devient négligeable que pour une hauteur supérieure à δ_h ; on montre que pour un microcanal de 0,5 mm de profondeur 99 % du volume réactionnel est le siège d'un écoulement influencé par les parois.

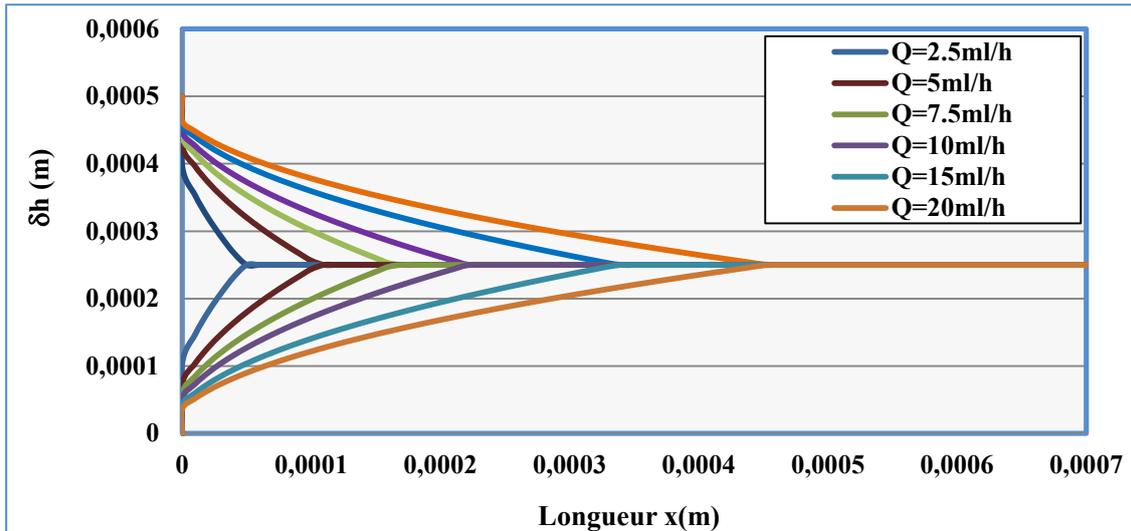


Figure IV. 16: Variation de l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique tout au long du microcanal de hauteur $h=0,5$ mm, à différents débits ; cas à 2 parois ; représentation limitée à 0,7 mm de la longueur du canal.

Dans le microcanal, les deux parois permettant la formation des couches limites hydrodynamiques sont respectivement la surface catalytique située au fond du microcanal et la lame de verre située à une hauteur de 0,5 mm. L'estimation de l'épaisseur de la couche limite ne tient pas compte de la nature de l'interface ; d'autre part nous avons considéré que les perturbations de l'écoulement sur les parois étaient symétriques. Cette estimation a permis de montrer que l'écoulement est perturbé sur la majorité du volume réactionnel.

Le microcanal est le siège d'une réaction photocatalytique. La surface catalytique située au fond du microcanal perturbe l'écoulement et impose en même temps un gradient de concentration entre le milieu réactionnel et la surface. Ce gradient de concentration varie tout au long du microcanal, pour atteindre une épaisseur caractéristique appelée épaisseur de la couche limite de concentration ou de diffusion.

IV.3.2 Couche limite de diffusion

La couche limite de diffusion ou de concentration apparaît dans une réaction chimique hétérogène où le siège de la réaction a lieu à l'interface solide-liquide.

L'adsorption des molécules sur la surface catalytique réduit la concentration sur la paroi et fait apparaître un gradient de concentration dans le milieu réactionnel de concentration C_m et la surface catalytique de concentration C_{surf} (Figure IV.17).

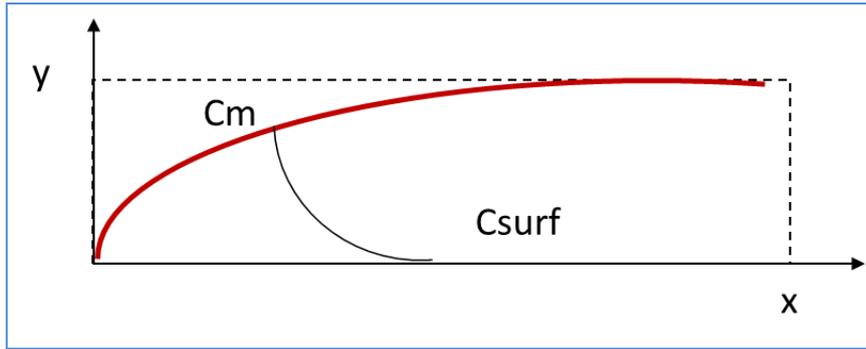


Figure IV. 17: Gradient de concentration entre le milieu réactionnel et la surface catalytique.

Le gradient de concentration crée un flux diffusif :

$$\mathbf{J} = -\mathbf{D}_m \frac{\partial C}{\partial y} \quad (\text{IV.15})$$

Avec D_m le coefficient de diffusion moléculaire (m^2/s) et C , la concentration de la solution en écoulement (mol/m^3). Comme dans le cas de la couche limite hydrodynamique, l'épaisseur de la couche limite de diffusion représente la distance pour laquelle les flux diffusifs et convectifs sont du même ordre de grandeur (Guyon, 2001):

$$-U \frac{\partial C}{\partial x} + D_m \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = 0 \quad (\text{IV.16})$$

La résolution numérique de l'équation de continuité (IV.16) traduit la variation de la concentration du polluant suivant la longueur et la profondeur du microcanal ; elle permet de mettre en évidence une couche de liquide près de l'interface, d'épaisseurs δ_d dans laquelle la concentration est différente de la concentration de la solution. L'épaisseur δ_d de la couche limite de diffusion est calculée à partir de la relation suivante :

$$\delta_d = \frac{1}{3} \left(\frac{D_m \rho}{\mu} \right)^{1/3} \delta_h \quad (\text{IV.17})$$

Avec δ_h , l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique (m) ; ρ la masse volumique (kg/m^3) et μ , la viscosité dynamique de la solution d'acide salicylique (Pa s).

Le calcul de l'épaisseur de la couche limite de diffusion par la relation (IV.17) pour chaque débit, est représenté sur les Figures IV.18 et IV.19. Elles montrent que l'épaisseur de la couche augmente lorsque le débit diminue.

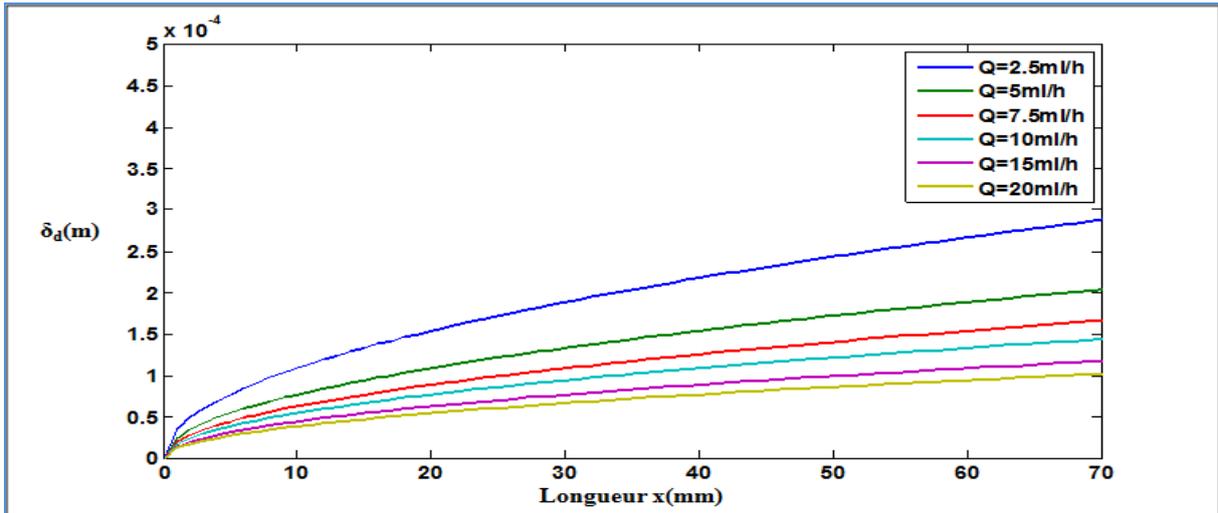


Figure IV. 18: Variation de l'épaisseur de la couche limite de diffusion tout au long du microcanal à différents débits.

Pour un débit minimal de 2,5 mL/h, on remarque que l'épaisseur de la couche limite de diffusion représente 60 % de la hauteur du microcanal à la sortie du microcanal à 70 mm. Par conséquent, la diffusion des molécules à travers la couche limite vers la surface catalytique est une étape non négligeable dans le processus réactionnel.

En diminuant le débit d'écoulement dans le microcanal, on se rapproche de plus en plus d'un régime diffusionnel à travers la couche limite avec un gradient de concentration.

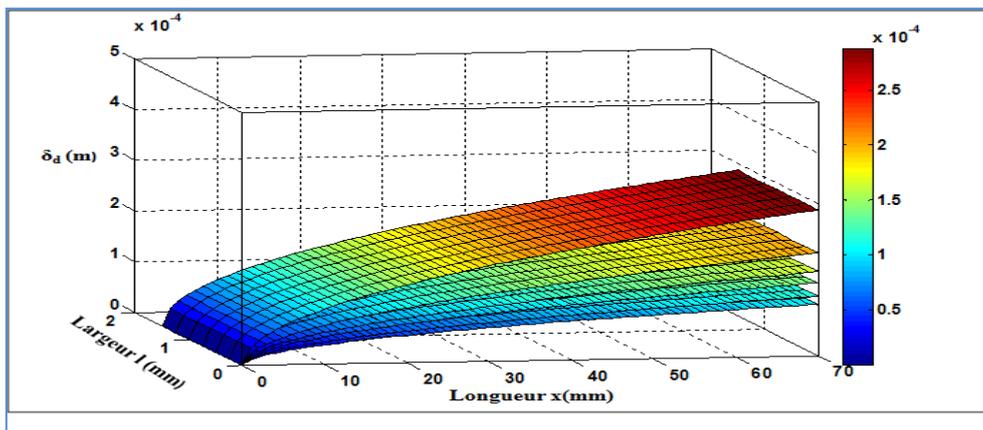


Figure IV. 19 : Représentation 3D de l'épaisseur de la couche limite de diffusion tout au long du microcanal à différents débits.

Pour les différents débits on remarque que l'épaisseur de la couche limite de diffusion est du même ordre de grandeur que la hauteur du microcanal. Pour les faibles débits, l'épaisseur de

la couche limite de diffusion est assez importante pour considérer que le flux diffusif n'est pas négligeable.

Pour compléter notre compréhension de l'effet de la couche limite de diffusion sur la réaction de dégradation, nous avons estimé le temps de diffusion des molécules vers la surface catalytique par la relation suivante :

$$t_d \approx \frac{\delta_d^2}{D_m} \quad (\text{IV.18})$$

La figure IV.20 représente le temps de diffusion de l'acide salicylique vers la surface catalytique ; il est beaucoup plus important que le temps de passage des molécules dans le microcanal.

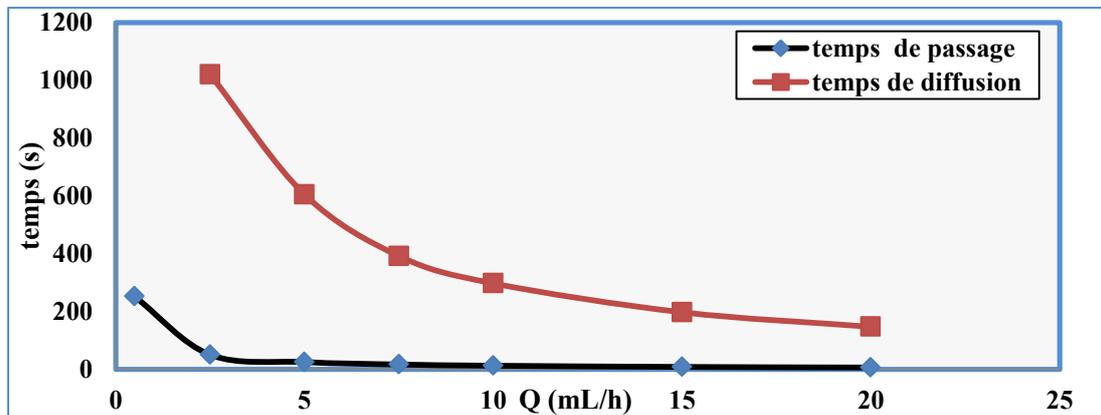


Figure IV. 20: Variation de temps de diffusion et de temps de passage en fonction du débit dans le microréacteur R1.

Par conséquent, le passage d'une molécule dans le microcanal avec un débit important a peu de chance d'être adsorbé sur la surface catalytique puisque le temps de diffusion est 20 fois plus grand que le temps de passage. Les molécules qui peuvent s'adsorber sont celles situées à une distance très proche de la paroi.

IV.4 Pertes de charge dans les microcanaux

Les pertes de charge correspondent à l'énergie dissipée par frottement du liquide dans les microcanaux. On distingue les pertes linéiques ou régulières qui résultent des interactions du fluide visqueux avec les parois du microcanal et les pertes singulières dues aux changements brusques de la trajectoire d'écoulement : les coudes, l'élargissement et le rétrécissement des sections de passage. Notre étude se limitera à l'étude des pertes de charge

dans le microcanal sans tenir compte des pertes de charge dans les connecteurs d'entrée et de sortie.

Les pertes de charge exprimées en fonction des dimensions caractéristiques du microcanal s'écrivent (Midoux, 1993) :

$$\Delta P = P_0 \frac{2\mu QL}{s_p d_h^2} \quad (\text{IV.19})$$

Avec :

- P_0 : Le nombre de Poiseuille défini comme le produit de nombre de Reynolds et de facteur de frottement ; $P_0 = Re f$,
- μ : La viscosité dynamique de l'eau,
- Q : Le débit volumique à l'entrée du microcanal,
- L : La longueur du microcanal,
- S_p : La section de passage du microcanal,
- d_h : Le diamètre hydraulique du microcanal,
- Re : Le nombre de Reynolds.

Le facteur de frottement f est défini par l'expression suivante :

$$f = \frac{2\bar{\tau}_p}{\rho V^2} \quad (\text{IV.20})$$

Avec :

- ρ : la masse volumique de l'eau et V : le volume du microcanal,
- $\bar{\tau}_p$: La valeur moyenne de la contrainte tangentielle à la paroi ;

$$\bar{\tau}_p = \frac{d_h}{4} \left(-\frac{dp}{dx} \right) \quad (\text{IV.21})$$

Le terme dp/dx représente le gradient de pression linéique.

Le nombre de poiseuille P_0 peut être calculé empiriquement pour l'eau, par la relation de (Shah, 1978). Il fait intervenir le rapport de la hauteur sur la largeur du microcanal $\alpha = h/l$:

$$P_0 = Re.f = 24(1 - 1.3553\alpha + 1.9467\alpha^2 - 1.7012\alpha^3 + 0.9564\alpha^4 - 0.2537\alpha^5) \quad (\text{IV.22})$$

Nous avons déterminé les pertes de charge dans les différents microcanaux en fonction de leurs caractéristiques géométriques, à savoirs la longueur L , la largeur l et la hauteur h .

La relation (IV.19) s'écrit alors :

$$\Delta P = \frac{P_0}{8} \mu Q \beta \quad (\text{IV.23})$$

Avec :

$$\beta = \frac{(1+2h)^2}{2(1^3h^3)} L \quad (\text{IV.24})$$

IV.4.1 Influence des dimensions caractéristiques des microcanaux

Dans cette partie, nous avons comparé les pertes de charge dans les différents microcanaux. Les valeurs théoriques calculées à partir de l'équation (IV.23), sont comparées aux valeurs numériques obtenues par simulation avec le logiciel Comsol.

Nous constatons sur la figure IV.21, que l'augmentation du débit volumique à l'entrée du microréacteur augmente les pertes de charge d'une manière proportionnelle au débit.

Les pertes de charge sont plus importantes dans le microcanal ayant la section de passage la plus faible. En effet, pour une faible section de passage, la vitesse d'écoulement est plus importante et les frottements sur les parois du microcanal plus sévères.

Pour minimiser les pertes de charge nous avons intérêt à travailler à des débits faibles, ce qui correspond aux conditions expérimentales choisies.

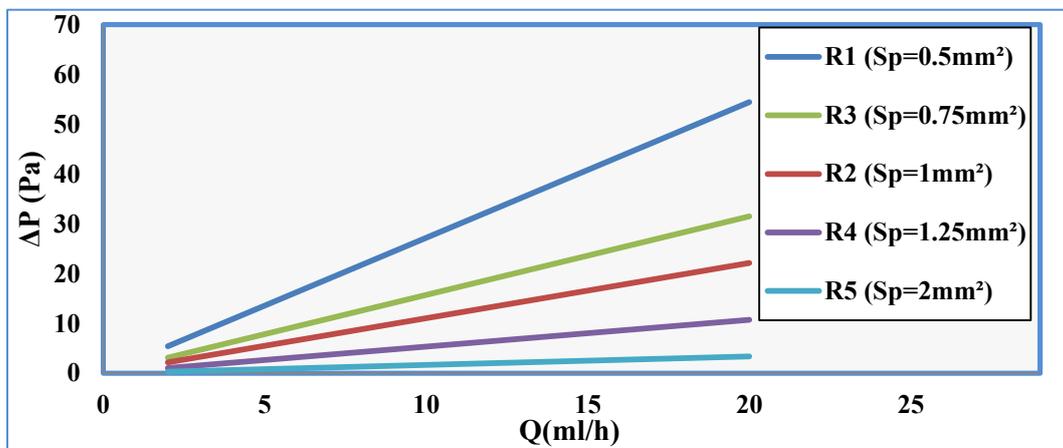


Figure IV. 21: Variation des pertes de charge dans les microcanaux en fonction du débit.

La figure IV.22 montre que les valeurs des pertes de charge calculées suivent le tracé des valeurs obtenues par simulation.

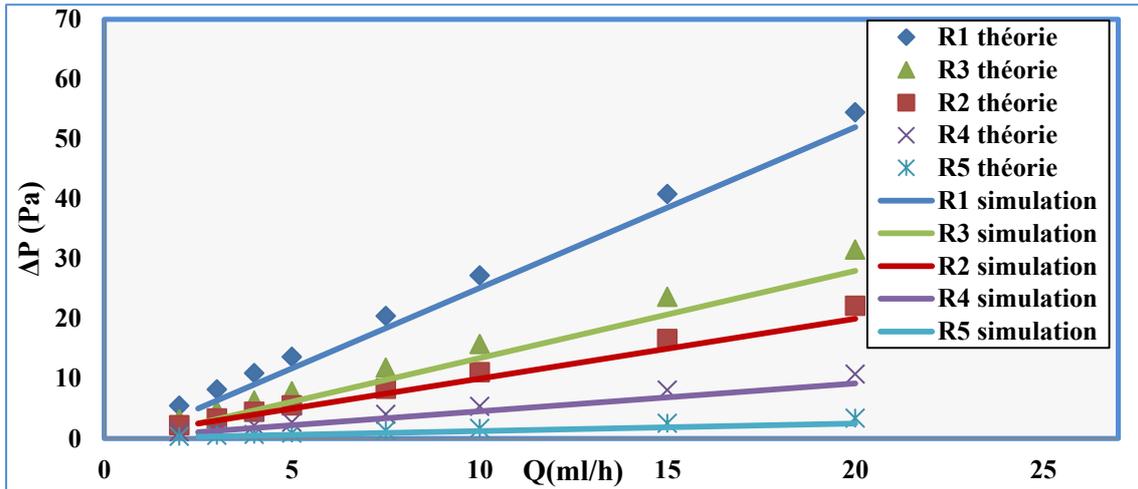


Figure IV. 22: Variation des pertes de charge théorique et numérique dans différents microcanaux en fonction du débit.

La simulation numérique des pertes de charge dans le microréacteur R3 de section de passage $0,75 \text{ mm}^2$, permet de visualiser la chute de pression tout au long du microcanal. Cette chute de pression, représentée par la figure IV.23 est le résultat des forces de frottement sur les parois supposées lisses.

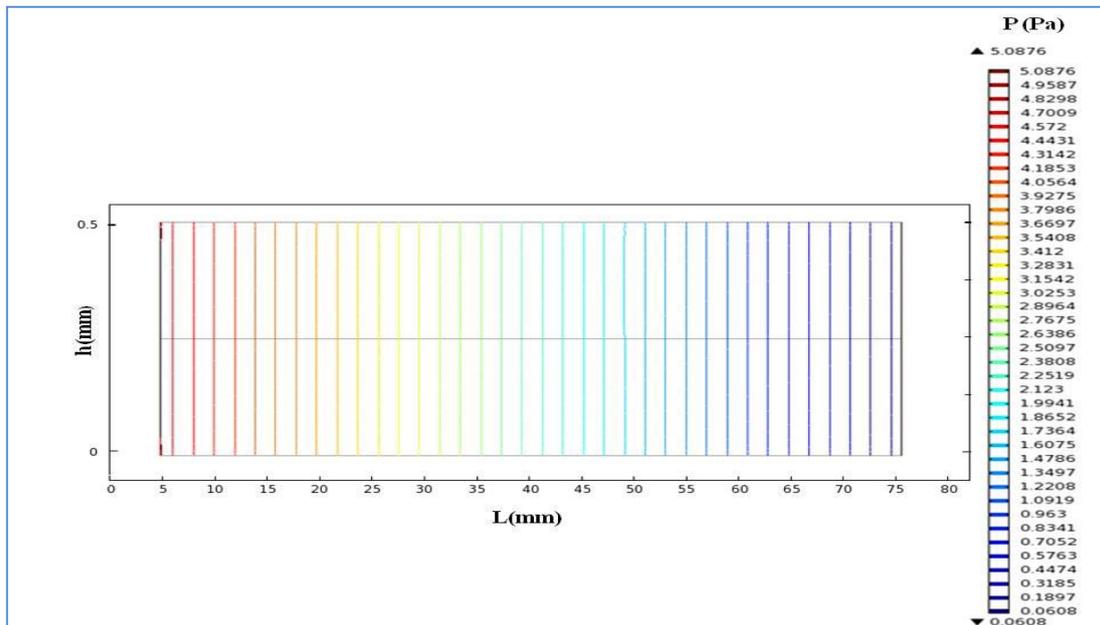


Figure IV. 23 : Simulation de la chute de la pression le long du microcanal R3, $Q=2,5 \text{ ml/h}$.

Dans le cas réel, la paroi inférieure du microcanal n'est pas parfaitement lisse. Après le dépôt de catalyseur (TiO_2) sur cette paroi, elle devient rugueuse. L'influence de la rugosité sur les pertes de charge fera l'objet de nos investigations dans la partie suivante.

IV.4.2 Influence de la rugosité

Une surface rugueuse est caractérisée par une série de déformations qui augmentent les forces de frottement surtout en régime turbulent. La figure IV.24 est un schéma représentatif de la rugosité le long du microcanal.

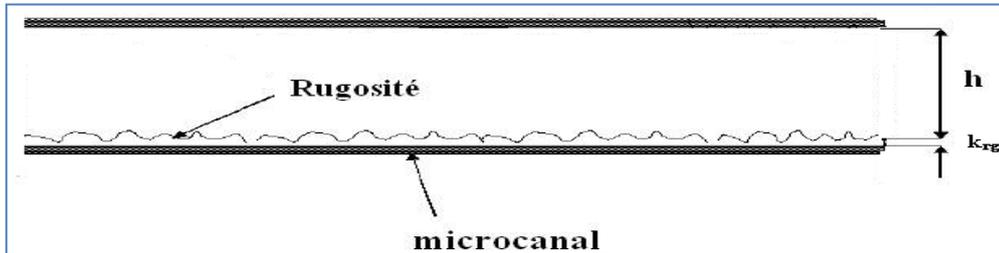


Figure IV. 24 : Schéma représentatif de la rugosité dans le microcanal.

La rugosité relative ε , caractérisée par une hauteur notée k_{rg} , est définie par la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{k_{rg}}{h} \quad (IV.25)$$

La caractérisation du dépôt de catalyseur TiO_2 par profilométrie optique dans le microcanal R3, nous a permis d'estimer une valeur moyenne de la hauteur k_{rg} égale à environ $4 \mu m$, soit 3 % de la hauteur du microcanal (Figure IV.25).

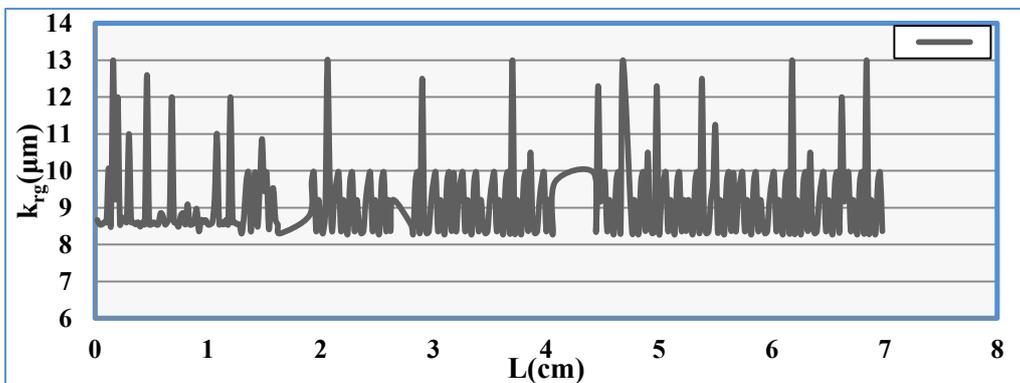


Figure IV. 25 : Rugosité de surface du microcanal par profilométrie optique.

Pour le réacteur R3, le facteur de frottement dû à la viscosité du liquide en écoulement est estimé par la relation (IV.22) pour une surface supposée lisse. Pour un débit $Q=2.5ml/h$, le régime est laminaire et les frottements résultants de la rugosité des parois sont supposés négligeables (Shah, 1978).

IV.5 Conclusion sur l'hydrodynamique

En tenant compte des conditions d'écoulement, nous avons montré que le gradient de vitesse est plus marqué dans les microréacteurs de faible section de passage. Ce gradient favorise la formation des zones de recirculation près de la surface catalytique créant ainsi des conditions favorables de contact entre le polluant et la surface catalytique.

Dans les microcanaux, la surface catalytique située au fond du microcanal et la lame de verre située au-dessus du microcanal participent à la formation des couches limites hydrodynamiques. La détermination de l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique montre que l'écoulement est perturbé sur la majorité du volume réactionnel.

La perturbation de l'écoulement entraîne un gradient de concentration entre le milieu réactionnel et la surface catalytique. Celui-ci varie tout au long du microcanal pour atteindre une épaisseur caractéristique appelée épaisseur de la couche limite de concentration ou de diffusion. L'estimation de l'épaisseur de la couche limite ne tient pas compte de la nature de l'interface.

Les pertes de charge dues à la rugosité de surface sont négligeables par rapport aux pertes de charges régulières.

Chapitre V : Simulation numérique

V.1 Introduction

La dégradation photocatalytique de l'acide salicylique se déroule en plusieurs étapes faisant intervenir des phénomènes couplés comme, le transport des molécules et la réaction chimique. Les systèmes d'équations de transport et de la réaction photocatalytique sont résolus numériquement à l'aide du logiciel de simulation COMSOL Mutiphysics. Ce logiciel permettra de coupler les phénomènes d'écoulement, de transport des polluants par convection et par diffusion et de la réaction chimique à la paroi catalytique.

V.2 Equations et bilans

Les équations de conservation de la quantité de matière et de la quantité de mouvement sont déterminées à partir des bilans globaux et partiels sur les microréacteurs. Nous considérons que :

- l'écoulement dans les microréacteurs ne dépend pas des forces de gravité,
- le régime est laminaire,
- le fluide est Newtonien et incompressible.

En tenant compte de ces hypothèses, la conservation de la quantité de matière s'écrit :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{U}) = 0 \quad (\text{V.1})$$

Avec ρ la masse volumique (kg/m^3) et \vec{U} le vecteur vitesse de l'écoulement dont la norme est exprimée (m/s).

Les équations de Navier-Stokes décrivent le principe de la conservation de la quantité de mouvement en tenant compte des lois d'écoulement de la mécanique des fluides:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{U} \otimes \vec{U}) = -\nabla p + \nabla \cdot \mu (\nabla \vec{U} + \nabla \vec{U}^T) \quad (\text{V.2})$$

L'évolution de la concentration d'une espèce (l'acide salicylique) en présence d'une réaction chimique s'écrit:

$$\nabla \cdot (\vec{U}C) = -\nabla \cdot \vec{J} + r \quad (\text{V.3})$$

Avec r la vitesse de la réaction et C la concentration de l'acide salicylique.

V.3 Modèle de fermeture

Les modèles de fermeture sont des équations qui complètent les équations de bilans. Pour fermer le modèle global dans un microréacteur, on définit le modèle de réactions chimique et de diffusion moléculaire.

V.3.1 Modélisation de la réaction chimique

La vitesse globale de la dégradation photocatalytique sur une surface catalytique est donnée, en utilisant le modèle de Langmuir-Hinshelwood, par :

$$r = k_r \frac{KC_s}{1 + KC_s} \quad (\text{V.4})$$

Où k_r est la constante cinétique apparente de la réaction chimique, K est la constante d'adsorption et C_s la concentration en acide salicylique à la surface catalytique.

V.3.2 Modélisation de la diffusion

Dans le cas où la réaction est plus rapide que le transport vers la surface catalytique, il apparaît un gradient de concentration entre le milieu réactionnel de concentration C_m et la surface catalytique de concentration C_s . Le flux de matière, proportionnel au gradient de concentration, est donné par loi de Fick :

$$\vec{J} = -D_m \nabla C \quad (\text{V.5})$$

Avec D_m le coefficient de diffusion moléculaire de l'acide salicylique.

V.4 Résolution numérique par la méthode des éléments finis

Les modèles que nous avons développés dans les chapitres III et IV se basaient sur la résolution des équations différentielles aux dérivés partielles (EDP). Généralement, il n'existe pas de solution analytique à ces systèmes.

Le logiciel de simulation COMSOL Multiphysics permet de résoudre numériquement un système d'équations différentielles à la dérivée partielle en utilisant la méthode des éléments finis. Cette méthode permet de résoudre d'une manière discrète un système d'équations EDP dont on cherche une solution approchée. Elle consiste à diviser le domaine étudié en un nombre fini de mailles. Dans chacune d'elle, les variables sont approchées par une fonction

d'interpolation polynomiale dont les coefficients doivent être déterminés. La maille couplée avec son interpolation est appelé élément du domaine.

V.4.1 Géométrie des microréacteurs

Le modèle géométrique choisi est un microréacteur à plans parallèles avec une surface réactive correspondant au fond du microcanal (Figure V.1). Bien que la représentation du microcanal soit bidimensionnelle, la simulation numérique tiendra compte de la largeur du microcanal (3ème dimension).

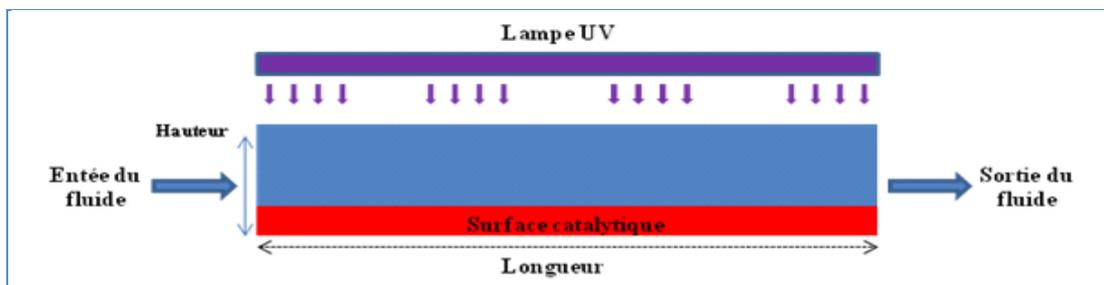


Figure V. 1 : Représentation schématique du domaine réactionnel en 2D.

Les dimensions caractéristiques des microcanaux testés et les temps de passage correspondants sont regroupés respectivement dans les tableaux V.1 et V.2.

Tableau V.1 : Dimensions caractéristiques des microcanaux.

	l(mm)	h(mm)	L(mm)
R1	1	0,5	70
R2	2	0,5	70
R3	1,5	0,5	70
R4	1,5	0,75	70
R5	2	1	70

Tableau V.2 : Temps de passage dans les différents microcanaux en fonction du débit.

Q (mL/h)	Temps de passage τ (s)				
	R1	R2	R3	R4	R5
2,5	50,4	100,8	75,6	113,4	201,6

5	25,2	50,4	37,8	56,7	100,8
7,5	16,8	33,6	25,2	37,8	67,2
10	12,6	25,2	18,9	28,3	50,4
15	8,4	16,8	12,6	18,9	33,6
20	6,3	12,6	9,45	14,1	25,2

V.4.2 Maillage

Le code de calcul COMSOL Mutiphysics peut utiliser un maillage carré, triangulaire et d'autres types de maillages plus complexes. Il est courant d'utiliser un maillage non régulier sur tout le système étudié. Le maillage peut être resserré près des endroits d'intérêt (dans notre cas la surface catalytique) (Figure V.2).

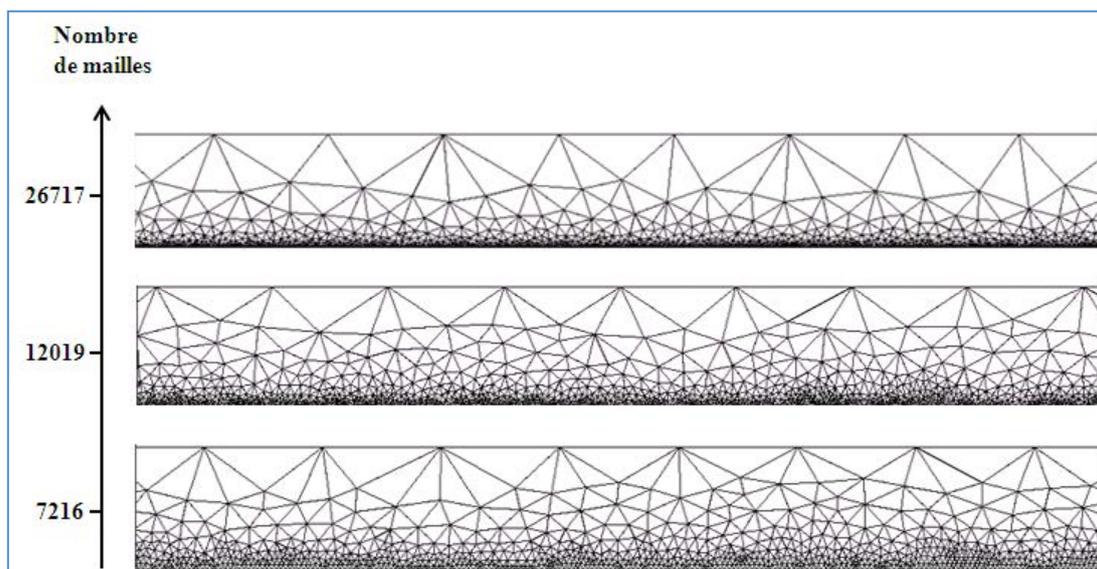


Figure V. 2 : Exemple de maillage utilisé en 2D.

Le temps de calcul et la précision des résultats sont très sensibles à la qualité du maillage. Nous avons commencé la simulation par une étude préliminaire permettant de définir un maillage triangulaire applicable aux différentes géométries des microcanaux. Le nombre maximal des mailles choisies est limité par la mémoire libre de l'appareil et du temps de résolution numérique. Le tableau V.3 regroupe les dimensions et le nombre total des mailles utilisé.

Tableau V.3 : Dimensions et nombre total de mailles.

Nombre de mailles	Taille du triangle (μm)
83652	1
59497	5
53824	10
26717	20
12019	30
7216	40
4215	50

Les résultats de la simulation varient très peu en fonction de la taille des mailles tant que l'on reste loin de la surface catalytique. En revanche, le taux de conversion à la sortie des microréacteurs est sensible à la taille des mailles près de la paroi (Figure V.3).

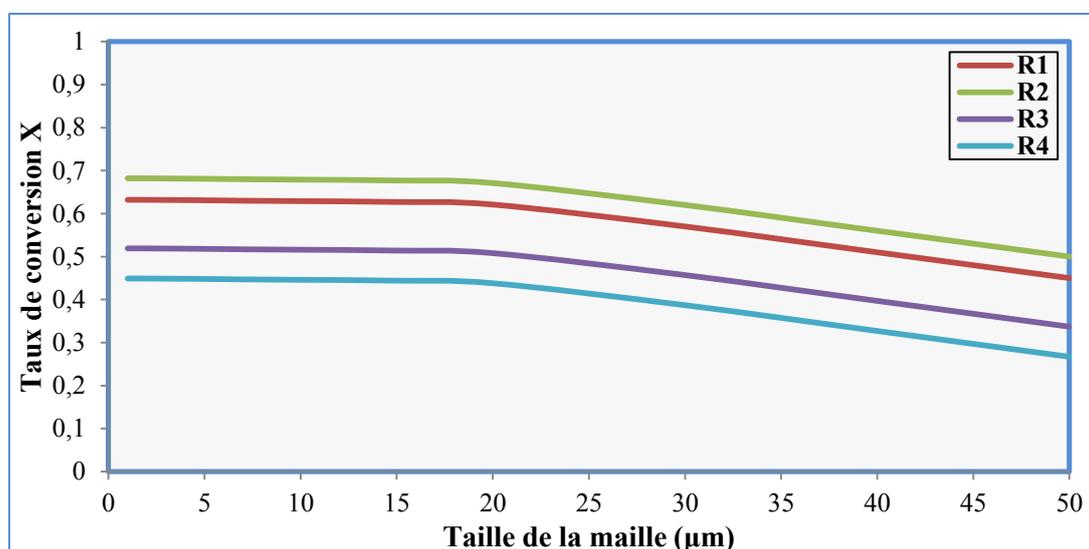


Figure V. 3 : Taux de conversion à la sortie des microréacteurs en fonction de la taille des mailles, pour $C_e=10 \text{ mg/L}$ et $Q= 2,5\text{mL/h}$.

Le taux de conversion à la sortie des microréacteurs R1, R2, R3 et R4 augmente progressivement lorsque la taille des mailles près de la surface catalytique diminue. Le taux de conversion à la sortie des microréacteurs est constant pour une taille de maille inférieure à 15 μm . Nous choisirons alors une taille de maille définitive de 10 μm . Cette taille nous permettra de trouver des taux de conversion à la sortie des microréacteurs avec un temps de calcul raisonnable, de l'ordre de l'heure.

V.4.3 Critère de convergence

A chaque itération, les résidus sont calculés pour les variables, par exemple, la concentration, la vitesse, la pression. Ceci permet d'évaluer le degré de déséquilibre de l'équation correspondante à chaque variable. Le critère de convergence est assuré à partir d'une valeur suffisamment faible des résidus. Dans notre cas le résidu de la concentration de surface doit atteindre une valeur proche de 10^{-4} pour que le résultat ne soit pas modifié. Le choix du type de maillage est aussi un élément intéressant pour assurer la convergence.

V.4.4 Résultats de la simulation de la dégradation photocatalytique

La simulation numérique de la réaction de dégradation photocatalytique dans les différents microréacteurs permet, entre autres, d'estimer le taux de conversion. En effet, celui-ci est calculé à partir de la concentration du polluant à la sortie du microcanal et dépend de sa géométrie, de la concentration en entrée C_e , du débit d'écoulement et de la constante cinétique k_r et d'adsorption K .

V.4.4.1 Profil de gradient de concentration

Au début de l'expérience, quand la lampe est éteinte, nous avons constaté expérimentalement que la concentration du polluant chutait avant d'atteindre un équilibre d'adsorption-désorption et faisait apparaître un gradient de concentration dans le milieu réactionnel.

A l'instant initial ($t=0$), on peut donc considérer que la concentration initiale loin de la surface catalytique est homogène ($C_m=10 \text{ mg/L}=0.072 \text{ mol/m}^3$) et que la concentration initiale à la surface catalytique est nulle (Figure V.4).

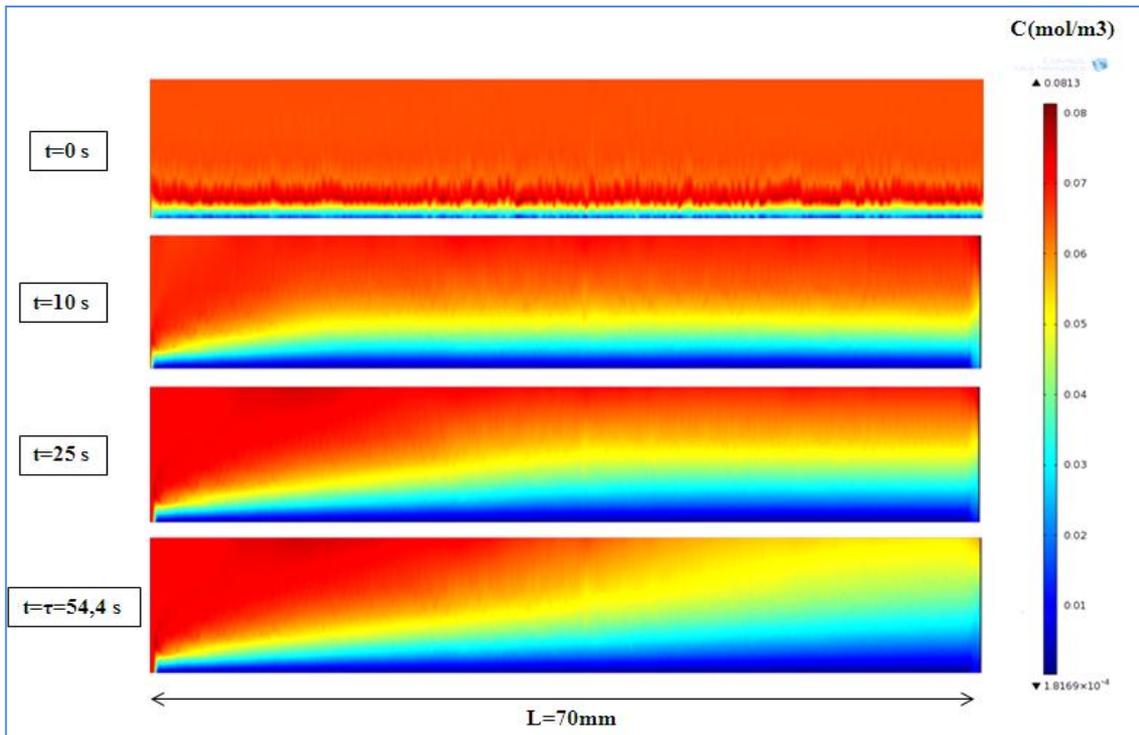


Figure V. 4: Gradients de concentrations dans le microréacteur R1 en fonction du temps, pour $Q=2,5$ mL/h et $C_e=10$ mg/L.

L'épaisseur de la couche limite de diffusion (Figure V.4) est du même ordre de grandeur que la hauteur du microcanal ce qui confirme les résultats de l'étude hydrodynamique (chapitre IV). Pour un débit de 2,5 mL/h, l'épaisseur de la couche limite de diffusion est assez importante pour considérer que le flux diffusif n'est pas négligeable.

Le gradient de concentration augmente progressivement dans le microréacteur R1 en fonction du temps. A la sortie du microcanal, la concentration moyenne sur la hauteur diminue progressivement pour atteindre un palier correspondant au taux de conversion final (Figure V.5).

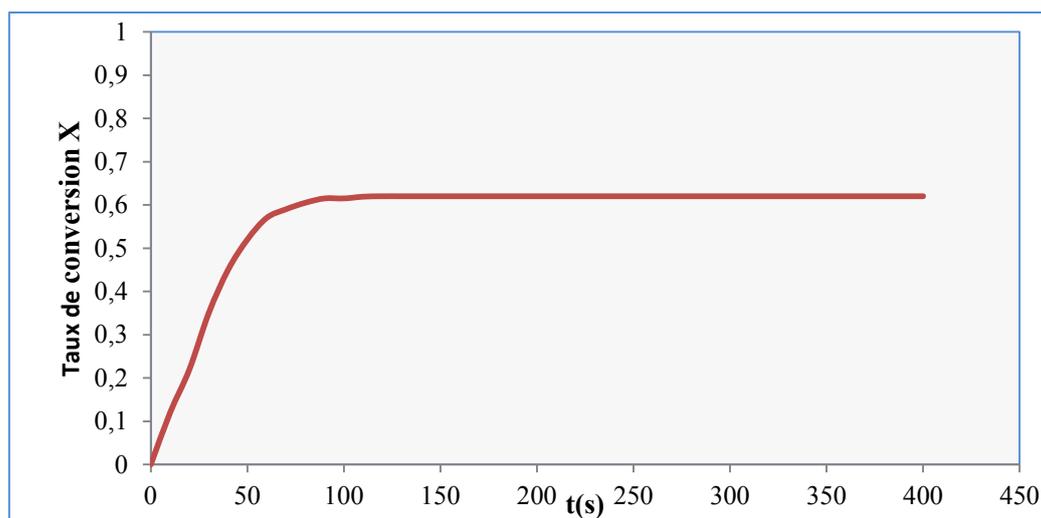


Figure V. 5 : Variation du taux de conversion en fonction du temps de simulation dans le microréacteur R1, $Q = 2,5 \text{ mL/h}$ et $C_e = 10 \text{ mg/L}$.

La simulation numérique du taux de conversion en fonction du temps est en accord avec les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre III ; le taux de conversion augmente très rapidement en présence d'irradiation et atteint un palier correspondant à l'équilibre d'adsorption-désorption. Pour des raisons analytiques, il est difficile de comparer les résultats numériques aux résultats expérimentaux. En effet, les mesures expérimentales ont été réalisées à des intervalles de temps réguliers supérieurs à 600 secondes afin de récupérer un volume d'échantillon suffisant pour l'analyse par HPLC.

Les résultats expérimentaux correspondent à un état d'équilibre de la réaction alors que la simulation permet d'obtenir la première étape transitoire de la réaction.

V.4.4.2 Influence du débit

Dans le chapitre III, nous avons montré que la dégradation de l'acide salicylique diminue avec le débit. Lorsque le temps de passage devient plus court, le temps de contact entre les molécules d'acide salicylique et la surface catalytique devient plus rapide. Dans ce cas une grande partie des molécules quittent le microcanal sans migrer vers la surface.

L'ajustement du modèle avec les valeurs expérimentales nous permet de déterminer les valeurs de la constante cinétique k_r et d'adsorption K .

La simulation a été réalisée en gardant la concentration C_e égale à 10 mg/l à l'entrée du réacteur R1 et en faisant varier le débit. La figure V.6 représente le gradient de concentration le long du microréacteur en fonction du débit. Il est plus marqué à faible débit (Figure V.6). En effet, le taux de conversion est d'autant plus important que le débit diminue.

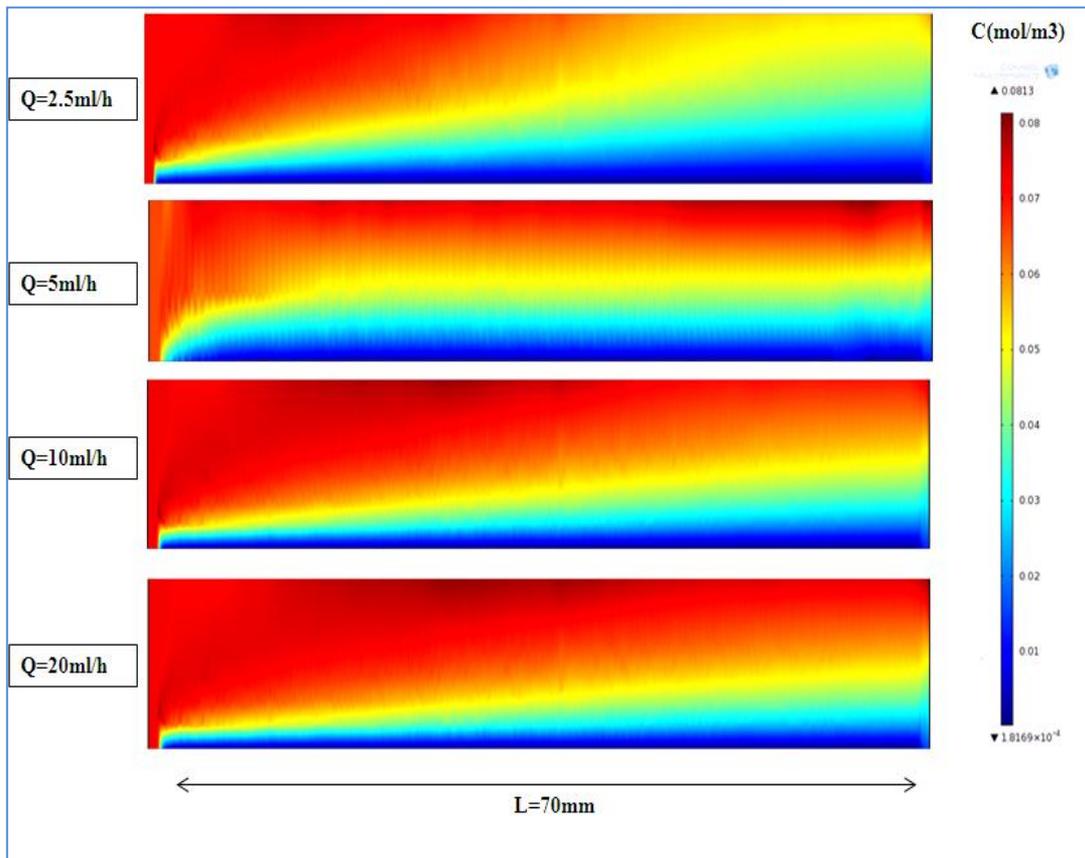


Figure V. 6 : Gradient de la concentration en fonction du débit d'entrée dans le microréacteur R1 avec $C_e = 10 \text{ mg/L}$.

La simulation du taux de conversion en fonction du débit a été réalisée avec une constante cinétique k_f égale à $7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/L/s}$ et une constante d'adsorption K égale à 50 L/mmol . Ces constantes permettent une bonne corrélation entre la simulation et les résultats expérimentaux (Figure V.7) dans un domaine de débit variant d'un facteur 10.

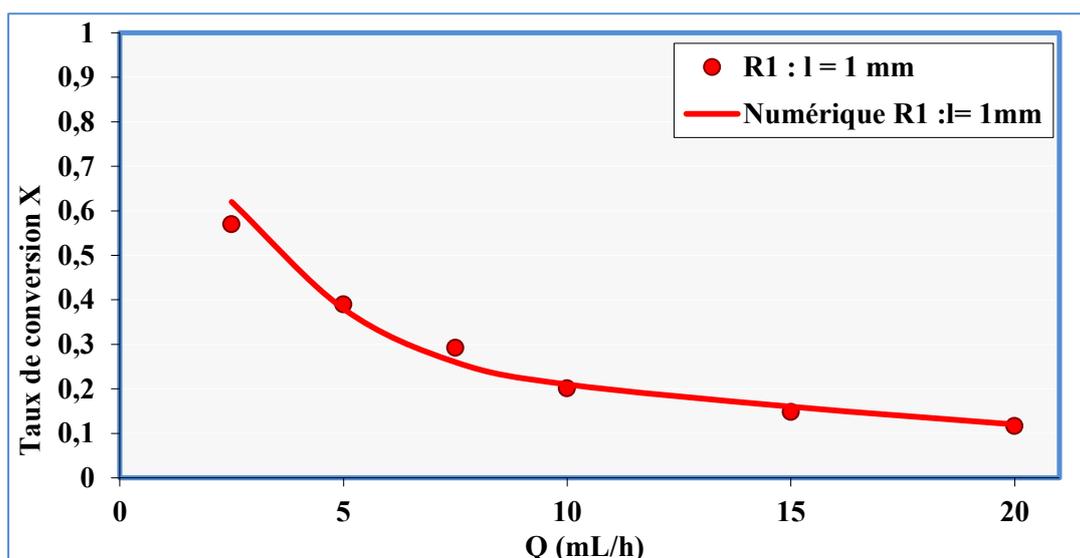


Figure V. 7 : Variation du taux de conversion en fonction du débit dans le microréacteur R1 avec $C_e = 10 \text{ mg/L}$, $k_r = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/L/s}$ et $K = 50 \text{ L/mmol}$.

V.4.4.3 Influence de la profondeur

Pour étudier l'influence de la profondeur sur la dégradation photocatalytique, nous avons comparé les microréacteurs R2 et R5.

La concentration à la sortie du microcanal est plus faible dans le microréacteur le moins profond (Figure V.8). Afin de confirmer cet effet nous avons comparé R2 et R5 avec un microréacteur fictif de profondeur très faible par rapport à R2, soit $h=0.1 \text{ mm}$.

Bien que la dégradation photocatalytique soit plus importante dans le microréacteur le moins profond, la vitesse d'écoulement du fluide augmente considérablement dans ce dernier cas et par conséquent le temps de séjour des molécules devient plus court. Pour cette raison, nous avons comparé le gradient de concentration à un temps de passage constant τ de 201s, correspondant au temps de passage du microréacteur R5, le plus profond.

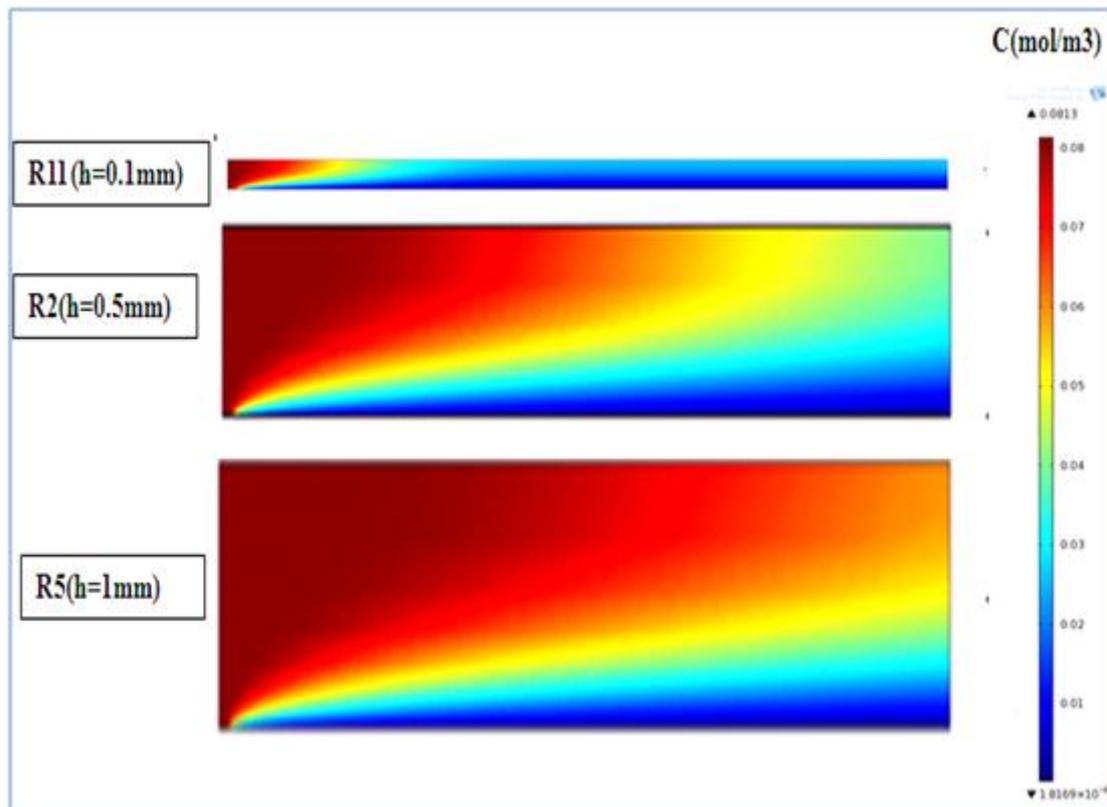


Figure V. 8 : Gradients de concentration en fonction de la profondeur du microréacteur pour un débit $Q = 2,5 \text{ mL/h}$ et $C_e = 10 \text{ mg/l}$.

Les taux de conversion déterminés par la simulation numérique sont très proches des valeurs expérimentales dans les microréacteurs R3 et R4 (Figure V.9) de mêmes largeur et longueur mais de profondeurs différentes.

Le microréacteur fictif R11 de profondeur 0,1 mm dégrade 80% de l'acide salicylique pour un débit de 2,5mL/h. Ce bon résultat peut s'expliquer par une surface catalytique par unité de volume importante dans un microcanal peu profond. Cependant, le volume réactionnel dans ce réacteur est très faible ce qui réduit considérablement le temps de passage. Ainsi, à fort débit, le temps de passage dans le microréacteur chute à 2,5 s qui est un temps insuffisant pour assurer la réaction de dégradation photocatalytique.

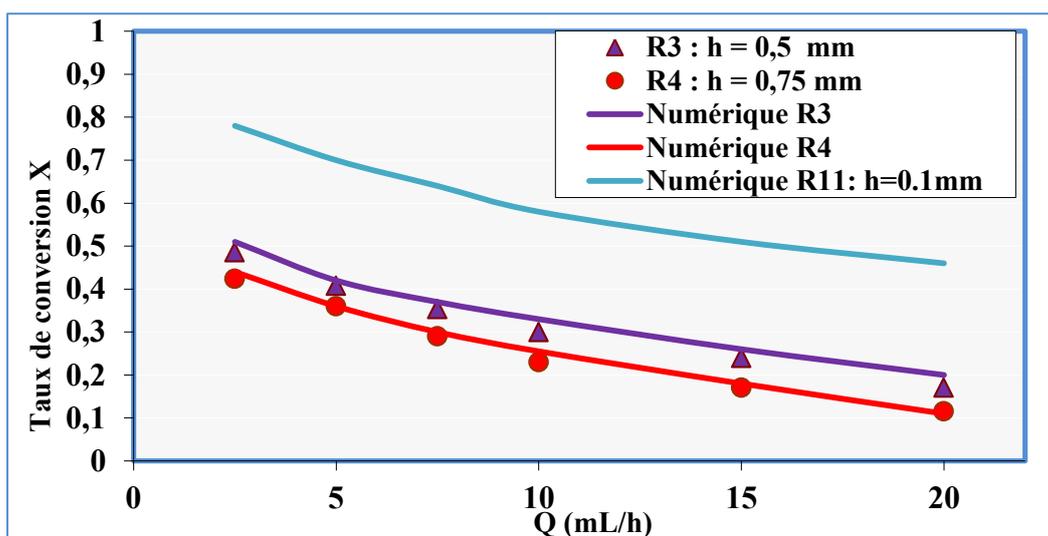


Figure V. 9 : Variation du taux de conversion en fonction du débit dans le microréacteur R3 et R4 avec $C_e = 10 \text{ mg/L}$, $k_r = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/L/s}$ et $K = 50 \text{ L/mmol}$.

V.4.4.4 Influence de la surface catalytique

L'étude de l'influence de la surface catalytique a été réalisée en fonction du débit d'alimentation dans des microréacteurs de même profondeur et longueur mais en faisant varier la largeur, ce qui a pour conséquence de faire varier la surface catalytique du fond du microcanal.

La concentration en sortie de réacteur permet, pour chaque cas considéré, de calculer le taux de conversion de l'acide salicylique. Pour un débit d'alimentation de 2,5 mL/h, la simulation numérique montre que la concentration à la sortie du microréacteur R2, le plus large, est plus faible que celle dans le microréacteur R3 et R1 (Figure V.10). Bien que les différentes largeurs ne soient pas représentées sur la figure V.10, la simulation tient compte de la largeur du microcanal.

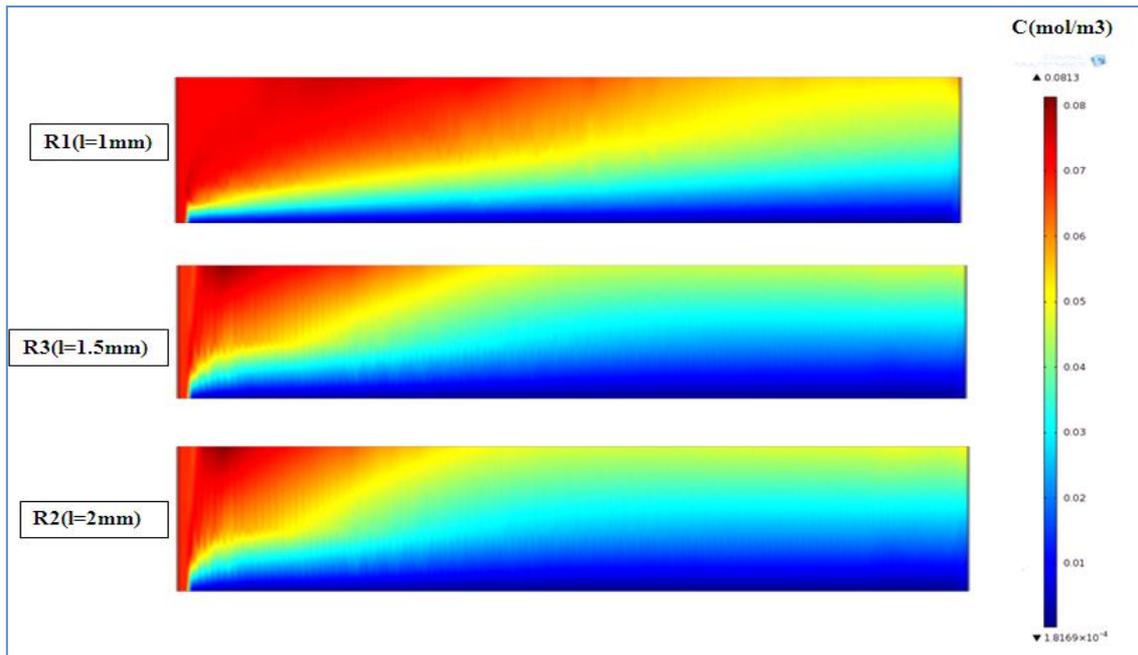


Figure V. 10 : Gradients de concentration en fonction de la largeur du microréacteur pour un débit $Q = 2,5\text{mL/h}$ et $C_e = 10\text{ mg/l}$.

La simulation de la réaction photocatalytique en fonction du débit montre que la dégradation du polluant est plus importante dans le microcanal le plus large (Figure V.11). En effet, pour un débit donné, le temps de passage et la surface catalytique sont d'autant plus importants que le réacteur est plus large, ce qui favorise la dégradation photocatalytique. En prenant un réacteur fictif avec une largeur de 5 mm on atteint un taux de conversion de 80% pour un débit de 2,5 mL/h.

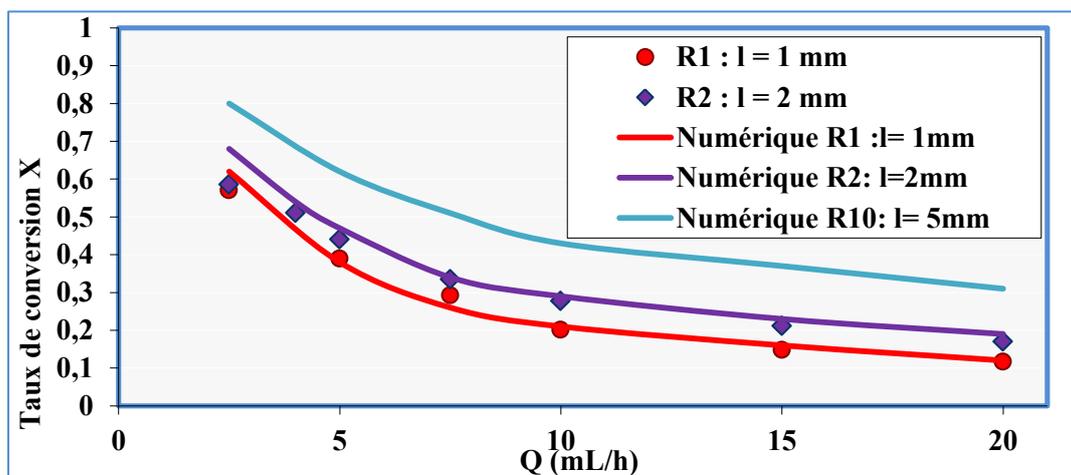


Figure V. 11 : Variation du taux de conversion en fonction du débit dans le microréacteur R1 et R2 avec $C_e=10\text{mg/L}$, $k_r=7.2.10^{-3}\text{mmol/L/s}$ et $K=50\text{ L/mmol}$.

V.4.4.5 Influence du micromélange

Dans les chapitres précédents, nous avons montré la présence d'une limitation par le transfert de la matière dans les microréacteurs avec pour conséquence la faible probabilité de rencontre d'un grand nombre de molécules avec la surface catalytique.

Pour augmenter la probabilité de rencontre entre une molécule située à une hauteur supérieure à l'épaisseur de la couche limite de diffusion et la surface catalytique, nous avons simulé la dégradation photocatalytique dans le microréacteur R1 en ajoutant un nombre connu de chicanes de 0,25 mm de longueur, soit la moitié de la profondeur du microcanal. Ces chicanes permettent d'imposer un écoulement radial du fluide vers la surface catalytique tout en gardant les dimensions caractéristiques du microcanal.

Dans le cas du réacteur R1, l'influence du nombre de chicanes situées sur la paroi supérieure du microcanal, est représentée sur la figure V.12. La concentration à la sortie du microcanal diminue lorsqu'on augmente le nombre de chicanes.

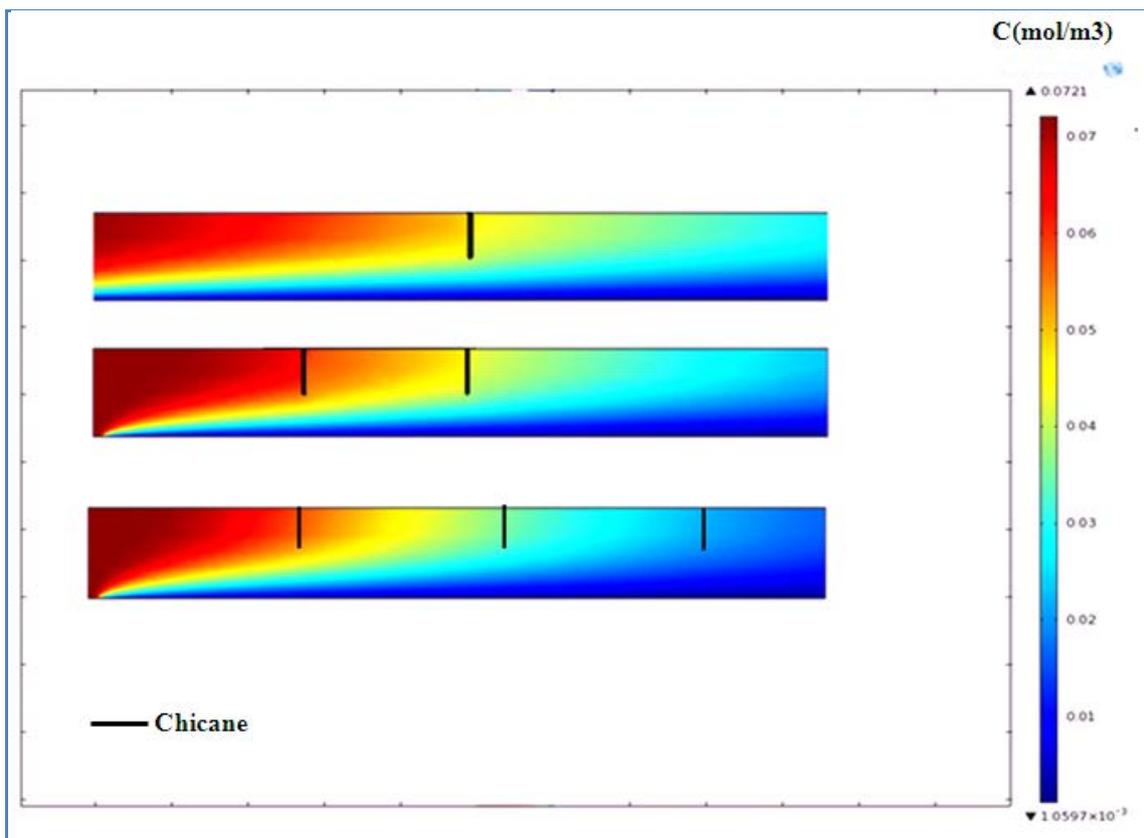


Figure V. 12 : Gradients de concentration en fonction de nombre de chicanes dans le microréacteur pour un débit $Q = 2,5\text{mL/h}$, $C_e = 10\text{ mg/l}$, $k_r = 7,2 \cdot 10^3\text{ mmol/L/s}$ et $K = 50\text{ L/mmol}$.

La détermination numérique des taux de conversion en fonction du débit montre que la dégradation du polluant est plus importante dans le microcanal contenant trois chicanes (Figure V.13). En effet, dans ce cas, on dégrade la totalité de l'acide salicylique pour un débit de 2,5 mL/h. L'influence de la présence des chicanes est encore plus marquée à fort débit : on dégrade six fois plus de polluant.

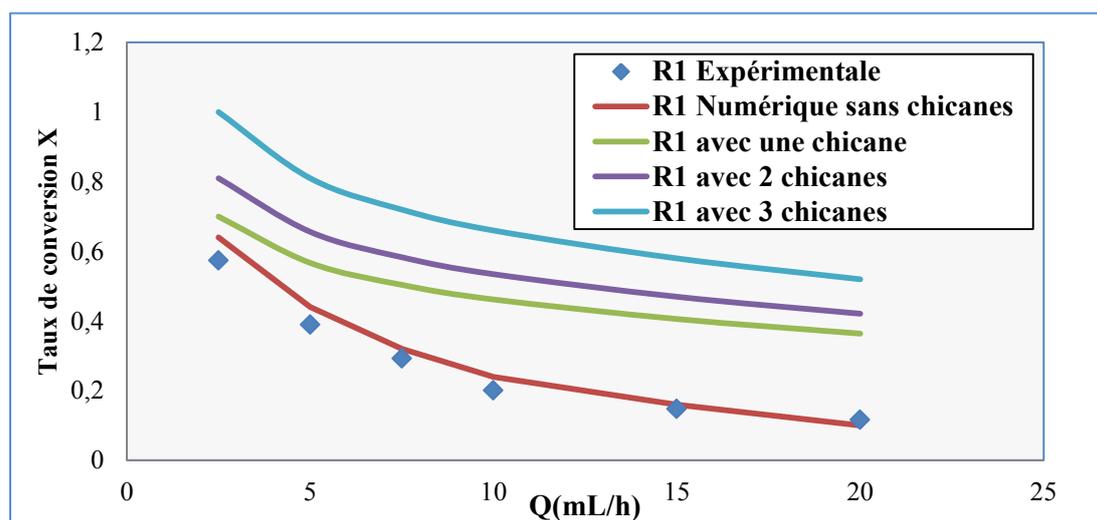


Figure V. 13 : Variation du taux de conversion en fonction du débit à différents nombres de chicanes dans le microréacteur R1 avec $C_e = 10 \text{ mg/L}$, $k_r = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/L/s}$ et $K = 50 \text{ L/mmol}$.

Bien que l'ajout des chicanes dans le microréacteur favorise la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique, le changement brusque de la trajectoire d'écoulement augmente les pertes de charges.

V.4.4.5.1 Profils des vitesses en fonction du nombre de chicanes

Une analyse numérique des profils de vitesses nous a permis de déterminer les gradients de vitesses dans le microréacteur R1 en fonction de nombre de chicanes.

La vitesse d'écoulement dans le microréacteur R1 augmente considérablement au voisinage des chicanes pour un débit de 2,5 mL/h. En effet, la section de passage du fluide, en présence d'une chicane, subit un rétrécissement brusque ce qui entraîne, à débit constant $Q=2,5\text{mL/h}$, une augmentation considérable de la vitesse d'écoulement. Ensuite l'écoulement se rétablit et le gradient de vitesse se répartit d'une manière plus ou moins homogène sur la hauteur du microcanal (Figure V.14).

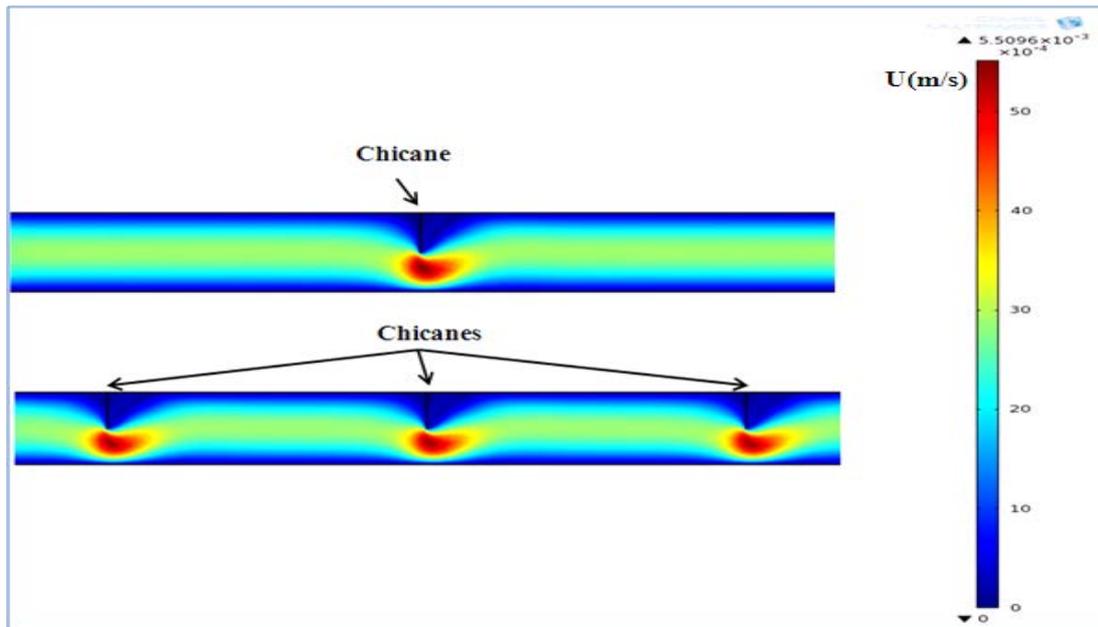


Figure V. 14 : Gradients de vitesse en fonction de nombre de chicanes dans le microréacteur R1 pour un débit $Q=2,5\text{mL/h}$.

V.4.4.5.2 Pertes de charge en fonction du nombre de chicanes

Les pertes de charge représentées sur la figure V.15 sont la somme des pertes régulières (sur la longueur du microcanal) et des pertes causées par les chicanes.

Dans le microcanal R1, sans chicanes, les pertes de charge augmentent linéairement avec le débit comme démontré dans le chapitre IV. Cependant, les pertes de charge en présence de chicanes ne varient pas linéairement en fonction du débit.

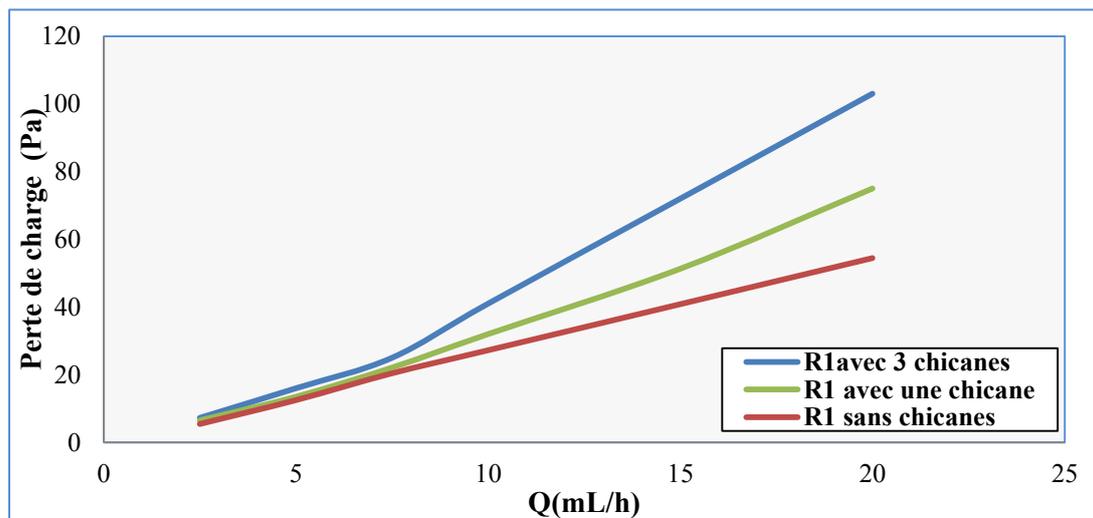


Figure V. 15 : Variation des pertes de charge en fonction du débit à différents nombre de chicanes dans le microréacteur R1.

Bien que les pertes de charge dans les microréacteurs à trois chicanes augmentent considérablement par rapport à R1, sans chicanes, ces pertes restent dans une gamme raisonnable.

V.4.4.6 Détermination d'une corrélation pour le nombre de Sherwood

La simulation numérique des microréacteurs permet de retrouver le coefficient de transfert de matière k_D , connaissant le gradient de concentration et la vitesse de la réaction photocatalytique. La vitesse de la réaction est donnée par :

$$r_a = r_D = k_D a(C - C_s) = k_r \frac{KC_s}{1 + KC_s} \quad (\text{V.6})$$

Le coefficient de transfert de la matière s'écrit alors :

$$k_D = \frac{r_D}{a(C - C_s)} \quad (\text{V.7})$$

On détermine le nombre de Sherwood par :

$$\text{Sh} = k_D \frac{d_h}{D_m} \quad (\text{V.8})$$

Le nombre de Sherwood dépend des dimensions caractéristiques des microcanaux (d_h/L), de l'hydrodynamique (nombre de Reynolds) et des propriétés physicochimiques du fluide (nombre de Schmidt).

Dans le chapitre III, nous avons prouvé que la corrélation de type Ranz et Levenspiel permet une bonne estimation du coefficient de transfert de matière k_D . Pour cette raison nous cherchons à trouver une relation de type :

$$\text{Sh} = A + B \text{Re}^m \text{Sc}^n \quad (\text{V.9})$$

Avec A, B, m et n des coefficients à déterminer.

les nombres adimensionnels de Sherwood et de Schmidt s'écrivent :

$$\text{Re} = \frac{\rho U d_h}{\mu} \quad \text{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_m}$$

On obtient une relation finale adaptée à nos microcanaux et qui permet de modéliser la cinétique de dégradation photocatalytique pour différentes géométries du microcanal (voir Annexe V pour le détail des calculs).

$$Sh = \left(\frac{d_h}{L}\right) + Re^{0,27} . Sc^{0,36} \quad (V.10)$$

La figure V.16 permet de comparer les valeurs des nombres de Sherwood déterminés numériquement à celles déterminées par notre relation (V.10).

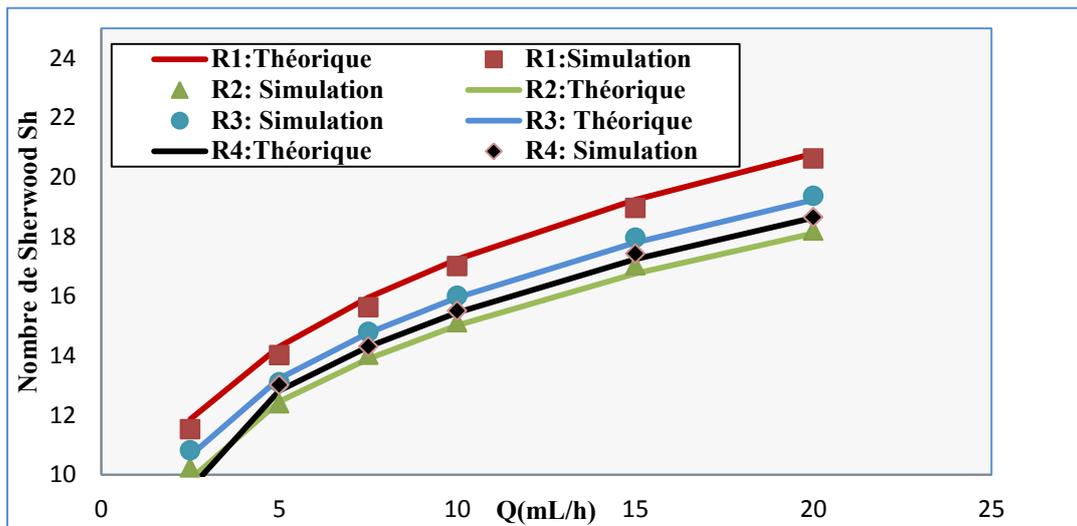


Figure V. 16 : Variation des nombre de Sherwood théoriques et numériques en fonction du débit.

V.5 Conclusion sur la simulation

La simulation du taux de conversion, réalisée avec une constante cinétique k_r égale à $7,2 \cdot 10^{-3}$ mmol/L/s et une constante d'adsorption K égale à 50 L/mmol, permet de bien représenter les résultats expérimentaux. La simulation temporelle, montre également que l'état d'équilibre de la réaction est atteint après une étape transitoire de la réaction assez longue, supérieure à la minute.

Nous avons pu démontrer le rôle primordial de la diffusion dans la couche limite de diffusion et l'intérêt d'introduire une micro agitation de l'écoulement dans le microcanal. En effet, dans ce cas, on peut dégrader la totalité de l'acide salicylique.

D'autre part, la simulation numérique nous a permis d'établir la relation du nombre de Sherwood en fonction des nombres de Reynolds (Re), de Schmidt (Sc) et du diamètre hydraulique du microcanal d_h . Cette relation permet de remonter au taux de conversion expérimental et de représenter correctement la dégradation quel que soit le type de microréacteur envisagé.

Annexes V

AV.1 Détermination d'une corrélation pour le nombre de Sherwood

La linéarisation de la relation (V.10) donne :

$$\ln(\text{Sh} - A) = \ln(B) + m \cdot \ln(\text{Re}) + n \cdot \ln(\text{Sc}) \quad (\text{V.11})$$

Connaissant les valeurs des diamètres hydrauliques de chaque microcanal et le nombre de Schmidt on peut tracer :

$$\ln(\text{Sh} - A) = f(\ln(\text{Re})) \quad (\text{V.12})$$

Le tableau V.5 regroupe les valeurs des nombre de Sherwood déterminées par la simulation numérique pour les différents débits et dans tous les microcanaux.

Tableau V.5 : Nombres de Sherwood déterminés numériquement.

Q(mL/h)	R1	R2	R3	R4	R5
2,5	11,52	10,23	10,81	10,89	10,39
5	14,01	12,39	13,1	13,19	12,66
7,5	15,62	14,02	14,79	14,76	14,06
10	17	15,11	16,01	16,03	15,29
15	18,96	17,03	17,96	17,9	16,97
20	20,62	18,19	19,36	19,56	18,93

On considère que $A=d_h/L$ et que $B=1$. Ces hypothèses permettent de simplifier la détermination graphique des coefficients m et n .

La figure V.17 représente $\ln(\text{Sh}-A)$ en fonction de $\ln(\text{Re})$:

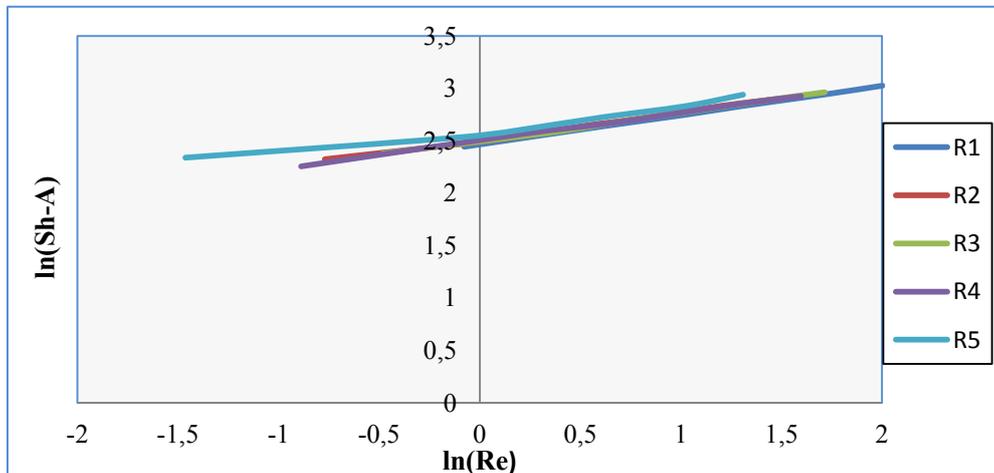


Figure V. 17 : Variation de $\ln(Sh-A)$ en fonction de $\ln(Re)$ dans les différents microréacteurs.

La linéarisation de la relation V.10 permet de trouver les équations des droites décrivant la variation de $\ln(Sh-A)$ en fonction de $\ln(Re)$. Ce tracé permettra la détermination des coefficients m et n pour chaque microréacteur.

Le tableau V.6 suivant regroupe les pentes et les ordonnées à l'origine des droites correspondant à chaque microréacteur.

Tableau V.6 : Pentes et ordonnées à l'origine des droites $\ln(Sh-A)=f(\ln(Re))$.

		Pente	Ordonnée à l'origine
Microréacteurs	R1	0,28	2,46
	R2	0,26	2,51
	R3	0,27	2,50
	R4	0,26	2,57
Ecart type		0,03	0,06
moyenne		0,27	2,51
Coefficient de variation		10,6 %	2,2%
CV(%)			

On obtient une relation finale adaptée à nos microcanaux et qui permet de modéliser la cinétique de dégradation photocatalytique quelque soit la géométrie du microcanal pour $m=0,27$, $n=0,36$, $A=d_h/L$ et $B=1$.

$$Sh = \left(\frac{d_h}{L}\right) + Re^{0,27} Sc^{0,36}$$

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux résiduaires, avait pour objectif l'étude des performances de l'activité photocatalytique dans un microréacteur et l'influence du transfert de matière sur le taux de dégradation du polluant. Nous avons choisi comme polluant test, l'acide salicylique. En effet, notre objectif, était plus d'identifier les paramètres limitant la réaction de dégradation que le mécanisme proprement dit de la dégradation, qui est par ailleurs assez bien connu pour l'acide salicylique. Un des objectifs de ce travail de recherche était de mieux comprendre l'influence du régime d'écoulement sur la dégradation à la surface du catalyseur et le rôle joué par la couche limite hydrodynamique au voisinage de la paroi catalytique. Est-t-il possible d'améliorer l'activité photocatalytique en agissant sur le régime de l'écoulement du fluide?. L'objectif final étant de modéliser les phénomènes en tenant compte de tous les facteurs limitants, et simuler les phénomènes afin de dimensionner un réacteur à différentes échelles.

Dans un premier temps, il était important de définir à partir de la bibliographie, très abondante sur le sujet, les paramètres importants liés à la mise en œuvre de cette technique dans le cas particulier d'un microréacteur et de conditions proches de la microfluidique.

Dans la deuxième partie du travail, nous avons fabriqué et caractérisé les microréacteurs siège de la réaction. La conception du microréacteur comporte un microcanal avec un profil carré dont on a fait varier les dimensions. Ils ont été fabriqués par stéréolithographie (réacteur en polymère) ou fraiseuse numérique (réacteur métallique). Une étape supplémentaire de la mise en œuvre du microréacteur photocatalytique consiste à déposer le catalyseur TiO_2 et de recouvrir le microcanal avec une lame de verre transparente aux radiations du proche UV. Un nouveau montage photocatalytique a été conçu pour travailler à très faible débit, entre 2 et 20 mL/h. L'analyse des échantillons, par chromatographie à la sortie du microcanal a permis de suivre la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique en fonction des différents paramètres, l'intensité d'irradiation, la concentration du polluant, le pH et la teneur en oxygène.

Ainsi nous avons pu vérifier différentes hypothèses : la dégradation est favorisée à faible concentration et avec l'apport d'oxygène. Ainsi que prévu, le taux de conversion diminue

quand on augmente le débit dans le microcanal. Mais, à temps de passage identique dans le microcanal, nous avons pu montrer que la fraction dégradé augmente avec le rapport surface catalytique sur volume du microcanal (rapport S/V) ; la comparaison entre les différents microréacteurs indique que le taux de conversion augmente quand on diminue la profondeur du microcanal et donc qu'il est préférable de travailler avec un flux en couche mince liquide.

Dans le chapitre III, la détermination des temps de séjour (DTS), dans nos conditions expérimentales, a mis en évidence une dispersion axiale. De plus, un gradient de concentration apparaît entre la surface catalytique et le milieu réactionnel, entraînant une couche limite perturbant l'écoulement. Le calcul de la concentration de surface permet de simuler les résultats expérimentaux. Le coefficient de transfert de matière est un paramètre clé pour la modélisation de la réaction photocatalytique et la détermination des constantes cinétiques et d'adsorption. La relation de Ranz-Levenspeil permet de déterminer le nombre de Sherwood et le coefficient de transfert de matière. Nous avons montré qu'elle est bien adaptée à la représentation des résultats expérimentaux et pensons que cette relation reste valide pour un catalyseur déposé. Ce résultat est conforté par la détermination d'une corrélation pour le nombre de Sherwood, que nous avons établie, dans la partie V.

Le chapitre IV concerne la modélisation des phénomènes et plus particulièrement, dans le chapitre V, la simulation numérique avec le logiciel Comsol Multiphysics. La modélisation du taux de conversion a été réalisée en considérant un réacteur piston avec dispersion axiale et un gradient de concentration. Ce modèle, avec une limitation du transfert de matière, permet de représenter correctement les résultats expérimentaux.

En tenant compte des conditions d'écoulement, nous avons montré que le gradient de vitesse est plus marqué dans les microréacteurs de faible section de passage. Ce gradient favorise la formation des zones de recirculation près de la surface catalytique créant ainsi des conditions favorables de contact entre le polluant et la surface catalytique.

La détermination de l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique montre que l'écoulement est perturbé sur la majorité du volume réactionnel. Le gradient de concentration entre le milieu réactionnel et la surface catalytique varie tout au long du microcanal.

La simulation du taux de conversion, réalisée avec une constante cinétique k_r égale à $7,2 \cdot 10^{-3}$ mmol/L/s et une constante d'adsorption K égale à 50 L/mmol, permet de bien représenter les

Conclusion Générale

résultats expérimentaux. La simulation temporelle, montre également que l'état d'équilibre de la réaction est atteint après une étape transitoire supérieure à la minute.

Ce modèle montre le rôle primordial de la diffusion et l'intérêt d'introduire une micro agitation de l'écoulement dans le microcanal, par exemple en introduisant des chicanes. En effet, dans ce cas, on peut mieux dégrader l'acide salicylique quel que soit le débit.

D'autre part, la simulation numérique nous a permis d'établir la relation du nombre de Sherwood en fonction des nombres de Reynolds, de Schmidt et du diamètre hydraulique du microcanal. Cette relation permet de représenter correctement la dégradation quel que soit le type de microréacteur envisagé.

Bibliographie

Agustina T.E., Ang H.M. and Pareek V.K.; Treatment of winery wastewater using photocatalytic/photolytic reactor ; Chemical Engineering Journal; 2008; Vol. 135. ; pp: 151-156.

Alatrache A. ; Traitement d'effluents pollués par photocatalyse dans le visible ; 8 ème Congrès International du GRUTTEE ; Nancy; 2009 ; pp:26-28.

André J.C., Corbel S.; Stéréophotolithographie-laser ; Polytechnica Ed., coll. ISBN 2-84054-021-5, Paris; 1994; 336 pages.

André J.C., Le Méhaut A., De Witte O.; Brevet français N°84 11 241 ; 16 Juillet 1984.

Anpo M. and Takeuchi M.; The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation; Journal of Catalysis; 2003; Vol. 216; pp: 505–516.

Barbaros, C. Y.; Flow in Microconduits with Viscous; International Journal of Transport Phenomena; 2006; pp:297–315.

Bahnemann D.; Photocatalytic water treatment: solar energy applications, Solar Energy Journal; 2004; Vol. 77 ; pp: 445–459.

Barthe P.J., Letourneur D.H., Thermont J.P., Woehl P.; Method and microfluidic reactor for photocatalysis, Patent B01J19/00; 2004.

Begum A., HariKrishna S. and Khan I.; Analysis of Heavy metals in Water, Sediments and Fish samples of Madivala Lakes of Bangalore, Karnataka; ChemTech.; 2009; Vol. 1; pp: 245-249.

Bliefert C. and Perraud R. ; Chimie de l'Environnement : air, eau, sols, déchets De Boeck Université ; 2008.

Boeglin J.C. ; Lutte contre la pollution de l'eau – Inventaire des traitements; Techniques de l'Ingénieur G1250 ; 2009.

Brun J.P. ; Procédés de séparation par membranes ; Paris : Edits MASSON; 1988.

Carey J.H. and Langford C.H.; The charge transfer photochemistry of the hexaquo(III), the chloropentaquoIII ion, and the μ -dihydroxo dimer explored with t-butyl alcohol scavenging; Can. J. Chem; 1975; Vol.53; pp: 2430- 2435.

Charles G.; Conception et caractérisation de microréacteurs photocatalytiques; Thèse de doctorat INPL, Nancy-Université; 25 février 2011.

Charles G., Roques-Carmes T., Becheikh N., Falk L., Commenge J-M., Corbel S.; Determination of kinetic constants of a photocatalytic reaction in micro-channel reactors in the presence of mass-transfer limitation and axial dispersion; Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry ; 2011;Vol:223; pp: 202–211.

Chan A.H.C. ;Solar photocatalytic thin film cascade reactor for treatment of benzoic acid containing wastewater Water Research ; 2003; Vol. 37; pp: 1125–1135.

Références Bibliographiques

Chia-Hsin., Li Yung-Hsu H., Wan-Ting C., Chin-Chuan L., Chao-Lang K.; Study on preparation and photocatalytic performance of Ag/TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalysts; Separation and Purification Technology; 2007; Vol.58; pp: 148–151.

Choi B-C., Xu L-H., Kim H-T. and Bahnemann D.W.; Photocatalytic Characteristics on Sintered Glass and Micro reactor; J. Ind. Eng. Chem; 2006; Vol. 12 ; pp: 663-672.

Chu W. and Wong C.C.; The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations; Water Research ; Vol. 38, Issue 4, 2004, pp: 1037–1043.

Combres Y. Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages ; Technique de l'Ingénieur; 1997; Vol. M2355.

Commenge J-M., Falk L., Corriou J.P. and Matlosz M. ; Intensification des procédés par microstructuration C.R. S.Physique ;2004 ; Vol. 5 ; pp : 597-608.

Corbel S.; Technique de fabrication des microsystèmes 2, chapitre 7, Microstérolithographie TRAITÉ EGEM série « MICROSYSTEMES », Tome 2, Editions Hermès Lavoisier, ISBN 2-7462-0818-0, 2004.

Corbel S., Allanic A.L., Schaeffer P. et André J.C.; Computer aided manufacture of three dimensional objects by laser space resolved photopolymerization; Journal of Intelligent and Robotic Systems; 1994; pp:301-312.

Danckwerts P.V.; Continuous flow systems. Distribution of residence time ; Chemical Engineering Science ; 1953 ; Vol .2 ; pp :1–13.

Danel J.S. Micro-usinage des matériaux monocristallins ;Techniques de l'Ingénieur; Vol. BM 7290.

De Lasa H., Serrano B. and Salaices M.; Photocatalytic Reaction Engineering ; 2005; ed. Ed. Springer; New York.

Delgado J.M.P.Q. Molecular Diffusion Coefficients of Organic Compounds in Water at Different Temperatures; Journal of Phase Equilibria and Diffusion; 2007; Vol. 28; pp: 427-432.

Dijkstra.M.F.J., Buwalda H.,DeJong A.W., Michorius A., Winkelman J.G.M., Beenackers A.C. ; Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification; Chemical Engineering Science; 2001; Vol. 56; pp: 547-555.

Dionysiou D.D., Suidan M.T., Baudin I., Lane J-M.; Oxidation of organic contaminants in a rotating disk photocatalytic reactor: reaction kinetics in the liquid phase and the role of mass transfer based on the dimensionless Damköhler number; Applied Cataly, 2002; Vol. 38; pp:1-16.

Duperon J.C. ; Peroxyde d'hydrogène ; Techniques de l'Ingénieur ; 2007; Vol. J 6485.

Fan J.W., Liu X.H and Zhang J.; The synthesis of TiO₂ and TiO₂-Pt and their application in the removal of Cr (VI) ; Environmental Technology. - 2011. - Vol. 12.

Fernandez-Nieves A., and de las Nieves F.J.; The role of potential in colloidal stability of different TiO₂; electrolyte solution interface; Colloid Surface A;1999;Vol. 148, pp: 231-243.

Références Bibliographiques

Fdil F. [et al.] Dégradation Photochimique d'herbicides chloropénoxyalcanoïques en milieu aqueux ; Revue des Sciences de l'Eau. - 2003. - Vol. 16. - p. 123_142.

Franceschi M. [et al.] Optimisation of the coagulation_floculation process of raw water by optimal design method [Journal] // Water Res. - 2002. - Vol. 36. - pp. 3561-3572.

Fujishima A., Honda K.; Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode ; Nature. – 1972; Vol. 238; pp:37-38.

Fukuyama T. [et al.] Quick Execution of [2+2] Type Photochemical Cycloaddition Reaction by Continuous Flow System Using a Glass-made Microreactor ; Chemistry Letters 33 . - 2004. - Vol. 11. - pp. 1430-1431.

Furman M. Conception et fabrication par stéréolithographie d'un catalyseur monolithique en vue de l'intensification du procédé photocatalytique pour la dépollution de l'air; Thèse de Doctorat INPL, Nancy Université. - 2006.

Gilles P. Lutte contre la pollution des eaux – Finitions à haute performance ; Techniques de l'Ingénieur. - Vol. G 1330.

Gorges R., Meyer S. and Kreisel G.; Photocatalysis in microreactors; Journal of Photochemistry and Photobiology A; 2004; Vol. 167;pp: 95-99.

Guinea E. [et al.] Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced process using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated peroxide ; Water Reserch; 2008; Vol. 42; pp:499-511.

Guyon E., Hultin J. P., Petit L. ; Hydrodynamique physique ; 2001 ; Paris: CNRS Edition.

Haguenoer JM. ; Médicaments et Environnement ; Rapport de l'Académie Nationale de Pharmacie ; 2008.

Hartemann P. Contamination des eaux en milieu professionnel ; EMC-Toxicologie Pathologie ;2004 ; Vol. 1 ; pp :63–78.

Hernandez R. ; various, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water [Book]. - [s.l.] : J.Hazard.Mat, 2002. - Vol. 92 : pp. 33-50.

Herrmann J-M.; From catalysis by metals to bifunctional photocatalysis; Topics in photocatalysis . – 2006; Vol. 39; pp: 3-10.

Herrmann J-M.;Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants ; Catalysis Today ; 1999; Vol. 53; pp: 115–129.

Hospitalier-Rivillon J. and Poirier R. ; Drinking water intended to human consumption ;Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement ; 2008 ; Vol. 69 ; pp : 496-505.

Hospitalier-Rivillon J. and Poirier R. ; Drinking water intended to human consumption ; Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement ; 2008 ; Vols. 69, 3 ; pp. 496-505.

Huchon R. ; Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (« média ») : Application à la conception d'un photoréacteur pilote ; Thèse de Doctorat : Université Claude Bernard Lyon 1 ; 2007.

Références Bibliographiques

Jianguo Y., Zhao X. and Qingnan Z.; Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by the sol–gel method ; *Materials Chemistry and Physics*;2011. - Vol. 69. - pp. 25–29.

Kabar, Y.; Numerical Resolution of conjugate heat transfer Problem in a Parallel-Plate Micro-channel. *heat tranfer Research* ; 2010 pp:320-326.

Kamat P.V. Photoinduced transformations in semiconductor–metal nanocomposite assemblies ; *Pure and Applied Chemistry*; 2002; Vol. 74; pp:1693–1706.

Karlsson H. [et al.] osenberg, Persistent Chlorinated Pesticides in Air, Water, and Precipitation from the Lake Malawi Area, Southern Africa; *Environ. Sci.*; 2000; Vol. 34 (21); pp: 4490–4495.

Lawless T.A., Fairhurst D. and Jayson G.G. The adsorption of organic and inorganic phosphates onto a new activated carbon adsorbent ; *J. Colloid Interface Sci*, 1982; pp: 397-410.

Lu H., Schmidt M.A. and Jensen K.; Photochemical reactions and on –line UV detection in microfabricated reactor ; *Lap on a Chip*; 2001; Vol. 1; pp: 22-28.

Malato S. ; Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis : Recent overview and trends *Catalysis Today*; 2009; Vol. 147; pp:1-59.

Malato S. ; Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview [Journal] // *Applied Catalysis B : Enviromental* ;2002; Vol. 37;pp: 1-15.

Mansilla H.D. ; New photocatalytic reactor with TiO₂ coating on sintered glass cylinders [Journal] // *Applied Catalysis B : Environmental* ; 2007; Vol. 76; pp:57-63.

Matsushita Y.; N-Alkylation of amines by photocatalytic reaction in a microreaction system [Journal] // *Catalysis Today*; 2008; Vol. 132; pp:153-158.

Matsushita Y.; Photocatalytic N-alkylation of benzylamine in microreactors [Journal] // , *Catalysis Communication*; 2007; Vol. 8; pp: 2194-2197.

Matsushita Y. [et al.] Photocatalytic reactions in microreactors (2008) ; *Chemical Engineering Journal* ; Vol. 135S;pp: S303-S308.

Matsushita Y;Photocatalytic Reduction in Microreactos ; *Chemistry Letters*. - 2006. - 4 : Vol. 35. - pp. 1410-1411.

Midoux M.; Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique ; Lavoisier TEC&DOC ; 1993 ; Paris.

MILLET M. ; L'oxygène et les radicaux libres ;*Bios*. - 1992. - Vols. ,23. - pp. 67-70.

Min B.;Perchlorate removal in sand and plastic media bioreactor ;*Water.Res*; 2004;Vol. 38: pp. 47-67.

Mokrani .O.; Fluid flow and convective heat transfer in flat microchannels. *International Journal of Heat and Mass Transfer* .2009.

Monneyron P. ; Heterogeneous photocatalysis of butanol and methyl ethyl ketone-characterization of catalyst and dynamic study ;*Chemical Engineering Science*; 2003;Vol. 58. – pp: 971-978.

Références Bibliographiques

Nakamura H. ; A simple method of self assembled nano-particles deposition on micro-capillary inner walls and the reactor application for photo-catalytic and enzyme reactions ; Chemical Engineering Journal; 2004; Vol. 101; pp: 261-268.

Nakamura H. [et al.] A simple method of self assembled nano-particles deposition on micro-capillary inner walls and the reactor application for photo-catalytic and enzyme reactions ; Chemical Engine.

Ohno T. [et al.] Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases ; Journal of Catalysis. – 2001; Vol. 203; pp:82-86.

Ould-Mame S.M., Zahraa O. and Bouchy M. Photocatalytic degradation of salicylic acid on fixed TiO₂ – kinetic studies ;International Journal of Photoenergy ;Vol. 2; pp: 59-66..

Pulgarcin C. [et al.] Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment ; Water Res; 1994; Vol. 28; pp:887-893.

Quality Guidelines for drinking-water Guidelines for drinking-water quality, 3rd ed., vol. 1 ; World Health Organization, 2004.

Ray A.K. and Beenakers A.A.C.M. Development of a new photocatalytic reactor for water purification ; Catalysis Today; 1998; Vol. 40; pp: 73-83.

Roques-Carmes T., Marchal P., Gigante A., Corbel S.; Stéréolithography fabrication and characterization of syntactic foams containig hollow glass microspheres ; Russian Chemical Reviews ; Vol.78 ; pp :373-386.

Sang-Youp L.; Microchannel flow measurment using micro particule image velocimetr; Proceedings of IMECE2002 ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition ; 2002.

Sanjines R. [et al.] Structure of anatase TiO₂ ; J.Appl.Phys; 1994; Vols. 76,6; pp:2945-2951.

Sauleda R. and Brillas E.;Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light ;Applied catalysis Environmental.; 2001;Vols. B,29 ; pp : 135-145.

Scacchi G. ;Cinétique et Catalyse, collection Génie des Procédés de l'École de Nancy, ; Paris : Ed. TEC & DOC - Lavoisier, 1996.

Schlichting.H.; Boundary-layer Theory ; 6ème Edition; New York: McGRAW-HILLBOOK; 1968.

Shah.R.K., London A.L.; Laminar Flow Forced Convection in Ducts. *Academic Press* ;1978.

Takei G., Kitamori T. and Kim H-B. ;Photocatalytic redox-combined synthesis of L-pipecolinic acid with a titania-modified microchannel chip Ctalysis Communication; 2005; Vol. 6; pp: 357-360.

Teekateerawej S., Nishino J. and Nosaka Y.; Design and evaluation of photocatalytic micro-channel reactors using TiO₂-coated porous ceramic, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry; 2006.; Vol. 179 : pp. 263-268.

Van Gerven T. ; A review of intensification of photocatalytic processes ; Chemical Enginnering and Processing; 2007; Vol. 46; pp:781-789.

Références Bibliographiques

Villiermaux J. ;Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs, 2ème édition revue et augmentée ; Paris : Ed. TEC & DOC – Lavoisier;1993.

Wilkes.O, J.; Fluid Mechanics for Chemical Engineers with Microfluidics and CFD (éd. 2ème édition); 2006; New York: Prentice Hall Professional technical Reference.

World Health Organization O; Guidelines for drinking-water quality ; 2006; 3rd ed; Vol. 1.

Yarin, L.; Fluid Flow, Heat Transfer and Boiling in Micro-Channels; 2009; Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Yatmaz H.C., Wallis C. and Howarth C.R. The spinning disc reactor—studies on a novel TiO₂ photocatalytic reactor ;Chemosphere; 2001; Vol. 42; pp: 397–403.

Zahraa O., Dorion C., Ould-Mame S.M. and Bouchy M.; Titanium dioxide films for photocatalytic studies of water pollutants; Journal of Advanced Oxidation Technology; Vol.4; 1999; pp: 44-46.

Zahraa O., Sauvanaud L., Hamard G. and Bouchy M.; Kinetics of atrazine degradation by photocatalytic process in aqueous solution ;International Journal of Photoenergy; 2003; Vol. 05; pp:87-93.

Zahraa O., Marie S., Evenou F., Hachem C., Pons M.N, Alinsafi A. and Bouchy M.;Treatment of wastewater Dyeing Agent by Photocatalytic Process in Solar Reactor ; International Journal of Photoenergy; 2006; pp:1-9.

Zaviska F. [et al.] Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires ; Journal of Water Science. – 2009 ; Vol. 22 ; pp :535-564.

Liste des figures

Figure I. 1 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel.	23
Figure I. 2: Variation de la charge de surface de TiO ₂ en fonction du pH (Fernandez-Nieves et al., 1998).....	25
Figure I. 3: Réaction d'oxydoréduction à la surface d'un photocatalyseur après photoexcitation.	26
Figure I. 4: Principe général de la photocatalyse par TiO ₂ (Zaviska, et al, 2009).	27
Figure I. 5 : Formes rutile et anatase du dioxyde de titane.....	27
Figure I. 6: Spectre d'absorption du TiO ₂ comparé à celui du soleil.	28
Figure I. 7 : Mécanisme de la réaction de l'acide salicylique avec les radicaux hydroxyles.....	30
Figure I. 8 : Recombinaison lacune/électron à la surface et/ou à l'intérieur du catalyseur.	31
Figure I.9 : Système avec concentrateur de lumière (Malato et al., 2002).	34
Figure I.10 : Réacteurs à lit de catalyseur déposé TFFBR: Schéma du procédé.....	35
Figure I.11 : Microréacteur photocatalytique monocanal droit (Matsushita et al., 2008).	36
Figure I. 12 : Etapes de la microphotolithographie (Danel, Techniques de l'Ingénieur).....	36
Figure I. 13 : Microcanal (Matsushita et al., 2008).....	37
Figure I. 14 : Modèle CAO conçu avec le logiciel Top Solid avec une représentation géométrique en 3D et en 2D pour chaque couche.	38
Figure I. 15 : Principes de fabrication d'un objet par stéréolithographie.	40
Figure II. 1 : Montage expérimental de la dégradation photocatalytique dans un microréacteur.	43
Figure II. 2 : Vue d'ensemble de la machine de stéréolithographie du laboratoire.....	44
Figure II. 3 : Schéma de la machine de stéréolithographie du laboratoire.	45
Figure II. 4 : Vue 3D en perspective d'un réacteur photocatalytique.	46
Figure II. 5 : Photo d'un réacteur photocatalytique fabriqué par stéréolithographie.	46
Figure II. 6 : Microréacteur Rinox fabriqué par usinage de précision.	47
Figure II. 7 : Microcanal du Rinox imprégné de catalyseur.	48
Figure II. 8 : Masse de TiO ₂ déposée par unité de surface en fonction.....	48
Figure II. 9 : Influence de l'éthanol sur l'étalement de la suspension de TiO ₂ à la surface du polymère : a) Suspension aqueuse ; b) Suspension avec 30 % volumique d'éthanol.	49
Figure II. 10 : Photographie du profilomètre avec : a) vue d'ensemble, b) détail de la tête de mesure équipée d'une lentille dynamique de focalisation à la surface de l'échantillon.	49
Figure II. 11 : Schéma de principe de mesure de l'intensité lumineuse.....	50
Figure II. 12 : Distribution spatiale de l'intensité d'irradiation du tube	50
Figure II. 13 : Distribution de la lumière dans un plan	51
Figure II. 14 : Acide salicylique.	52
Figure II. 15 : Signal UV de l'acide salicylique enregistré à la sortie du détecteur SPD-20A de la Chromatographie liquide HPLC (SHIMADZU).	53
Figure II. 16 : Dispositif de détermination de temps de séjour dans le microréacteur.....	55
Figure III.1 : Photo du montage expérimental (Charles et al., 2011).	61

Liste des Figures

Figure III.2 : Variation de C_{so}/C_e en fonction du temps d'expérience dans Rinox, à un débit de 5 mL/h, en absence d'irradiation ; $C_e = 10$ mg/L.....	61
Figure III.3 : Variation de C_{so}/C_e en fonction du temps d'expérience dans Rinox à 5 mL/h, avec irradiation $I=1,5$ mW/cm ² et $C_e = 10$ mg/L.....	62
Figure III. 4: Variation de C_{so}/C_e en fonction du temps d'expérience dans Rinox, à 5 mL/h, avec irradiation $I = 1,5$ mW/cm ² pendant 4 h ; $C_e = 10$ mg/L.....	63
Figure III.5: Variation de C_{so}/C_e en fonction du temps dans Rinox,.....	63
Figure III.6 : Variation C_{so}/C_e en fonction du temps d'expérience.....	64
Figure III.7 : Variation du taux de conversion du polluant en fonction du l'intensité d'irradiation, Rinox à $C_e = 10$ mg/L et pour différents débits.....	64
Figure III.8: Variation du taux de conversion de l'acide salicylique en fonction du débit dans les microréacteurs R3 et R4, de largeur 1,5 mm ; $C_e = 10$ mg/L et $I = 1,5$ mW/cm ²	66
Figure III.9: Variation du taux de conversion de l'acide salicylique en fonction du temps de passage dans les réacteurs R3 et R4, de largeur $l = 1,5$ mm ; $C_e = 10$ mg/L et $I = 1,5$ mW/cm ²	66
Figure III.10 : Variation du taux de conversion X en fonction du débit dans les microréacteurs R2 et R5, de largeur 2 mm ; $C_e = 10$ mg/L et $I = 1,5$ mW/cm ²	67
Figure III. 11 : Variation du taux de conversion X en fonction du débit dans les microréacteurs R2 et R1, de profondeur 0,5 mm, de longueur $L=70$ mm, pour $C_e = 10$ mg/L et $I = 1,5$ mW/cm ²	68
Figure III.12: Variation du taux de conversion X en fonction du temps de passage dans les microréacteurs R2 et R1, de profondeur 0,5 mm ; $C_e = 10$ mg/L et $I = 1,5$ mW/cm ²	69
Figure III.13: Schéma représentatif de la méthode de variation de la longueur irradiée.....	69
Figure III.14 : Variation du taux de conversion en fonction de la longueur irradiée, dans le microréacteur R4 ; $C_e = 10$ mg/L, $I = 1,5$ mg/cm ² et $Q = 5$ mL/h.....	70
Figure III.15 : Variation du taux de conversion en fonction de la concentration d'entrée C_e , dans le microréacteur Rinox, pour différents débit et pour $I = 1,5$ mW/cm ²	71
Figure III.16 : Variation du taux de conversion en fonction du débit, dans le microréacteur Rinox, pour différentes concentrations et pour $I = 1,5$ mW/cm ²	72
Figure III.17: Variation de la charge de surface de TiO ₂ en fonction du pH.....	73
Figure III.18 : Variation du taux de conversion en fonction du pH, dans le microréacteur R4, $Q = 2,5$ mL/h, $C_e = 10$ mg/L et $I = 1,5$ mW/cm ²	74
Figure III.19: Variation du taux de conversion en fonction de la présence d'oxygène, dans le microréacteur R4, $Q=2,5$ mL/h, $C_e=10$ mg/L et $I = 1,5$ mW/cm ²	75
Figure III.20: Variation de la concentration relative de sortie C_{so} en fonction du temps d'expérience dans les microréacteurs en inox et en aluminium ; $I=0$ mW/cm ² , $C_e = 10$ mg/L et $Q = 2,5$ mL/h.....	76
Figure III.21 : Quantité de TiO ₂ déposée par unité de surface dans les microréacteurs.....	77
Figure III.22 : Variation de la concentration relative C_s en fonction du temps dans les microréacteurs Rinox et Ralum ; $I = 1,5$ mW/cm ² , $C_e = 10$ mg/L et $Q = 5$ mL/h.....	77
Figure III.23 : Variation du taux de conversion en fonction du débit pour.....	78
Figure III.24 : Schéma représentatif du processus réactionnel.....	79
Figure III.25 : Schéma représentatif d'un réacteur piston parfait.....	81
Figure III.26 : Représentation d'un écoulement piston et d'un écoulement.....	83
Figure III.27 : Distribution des temps de séjour dans le microcanal R2 pour différent débit ; a) $Q = 20$ mL/h ; b) $Q = 10$ mL/h ; c) $Q = 5$ mL/h ; d) $Q = 2,5$ mL/h.....	85
Figure III.28 : Mauvais fonctionnement du microcanal R2.....	86

Liste des Figures

Figure III.29 : Nombre de Péclet calculé par la relation en fonction du débit pour les différents microcanaux.	87
Figure III.30 : Comparaison du taux de conversion expérimental et du modèle, en fonction du débit dans le microréacteur R1, $C_e = 10 \text{ mg/L}$; $l = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ et $K = 50 \text{ L/mmol}$	89
Figure III.31 : Comparaison du taux de conversion expérimental et du modèle, en fonction du débit dans le microréacteur R5, $C_e = 10 \text{ mg/L}$; $l = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ et $K = 50 \text{ L/mmol}$	90
Figure III. 32 : Comparaison du taux de conversion expérimental et théorique calculé par le modèle (GL), en fonction du débit dans R1 ; $C_e = 10 \text{ mg/L}$, $l = 1,5 \text{ mW/cm}^2$,	91
Figure III. 33 : Comparaison du taux de conversion expérimental et théorique calculé par le modèle GL, en fonction du débit dans R5 ; $C_e = 10 \text{ mg/L}$, $l = 1,5 \text{ mW/cm}^2$,	91
Figure III. 34 : Comparaison du taux de conversion expérimental et théorique (modèle RL), en fonction du débit, $C_e = 10 \text{ mg/L}$ et $l = 1,5 \text{ mW/cm}^2$, $K = 25 \text{ à } 100 \text{ L/mmol}$	92
Figure III. 35 : Nombre Damköhler Da en fonction du débit pour différents couples K et k_r ; kD estimé par la relation de Ranz-Levenspiel.	94
Figure III. 36 : Variation de $\ln(k_r)$ en fonction de $\ln(l)$ pour différentes valeurs de K	95
Figure IV. 1: Variation de la vitesse moyenne d'écoulement en fonction du débit.	104
Figure IV. 2 : Nombres de Reynolds dans les microréacteurs à différents débits.	105
Figure IV.3 : Schéma représentatif du microcanal.	105
Figure IV. 4: Profils de vitesse suivant la hauteur du microcanal à la position x ; cas des différents microréacteurs à $Q = 2,5 \text{ mL/h}$	106
Figure IV. 5: Profils de vitesse dans une coupe longitudinale du microcanal R1 ($h=0,5 \text{ mm}$), R4 ($h = 0,75 \text{ mm}$) et R5 ($h = 1 \text{ mm}$), $Q = 2,5 \text{ mL/h}$	108
Figure IV. 6 : Profils de vitesse le long du microcanal R3, $Q = 2,5 \text{ mL/h}$	109
Figure IV. 7 : Profils de vitesse d'écoulement le long du microcanal R3 avec $Q = 2,5 \text{ mL/h}$	109
Figure IV. 8 : Profils de vitesse d'écoulement sur une longueur de 1 mm dans R3, $Q = 2,5 \text{ mL/h}$	110
Figure IV. 9 : Profils des vitesses le long du microcanal R3 pour différents débits.	111
Figure IV. 10: Profils des vitesses le long du microcanal pour différentes profondeurs.	112
Figure IV. 11: Schémas représentatifs du microcanal; a)vue en perspective et b) coupe 2D longitudinale.	113
Figure IV. 12: Variation de la vitesse d'écoulement au travers d'une couche limite au dessus d'une plaque plane.	114
Figure IV. 13: Variation du nombre de Reynolds Re_x en fonction de la position x et du débit d'écoulement Q dans le microcanal.	116
Figure IV. 14: Variation de l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique tout au long du microcanal à différents débits.	117
Figure IV. 15: Variation de l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique tout au long du microcanal de hauteur $h=10 \text{ mm}$ à différents débits, pour un écoulement entre deux plan parallèles.	118
Figure IV. 16: Variation de l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique tout au long du microcanal de hauteur $h=0,5 \text{ mm}$, à différents débits ; cas à 2 parois ; représentation limitée à $0,7 \text{ mm}$ de la longueur du canal.	119
Figure IV. 17: Gradient de concentration entre le milieu réactionnel et la surface catalytique.	120

Liste des Figures

Figure IV. 18: Variation de l'épaisseur de la couche limite de diffusion tout au long du microcanal à différents débits.	121
Figure IV. 19 : Représentation 3D de l'épaisseur de la couche limite de diffusion tout au long du microcanal à différents débits.....	121
Figure IV. 20: Variation de temps de diffusion et de temps de passage en fonction du débit dans le microréacteur R1.....	122
Figure IV. 21: Variation des pertes de charge dans les microcanaux en fonction du débit.	124
Figure IV. 22: Variation des pertes de charge théorique et numérique dans différents microcanaux en fonction du débit.	125
Figure IV. 23 : Simulation de la chute de la pression le long du microcanal R3, Q=2,5 ml/h.....	125
Figure IV. 24 : Schéma représentatif de la rugosité dans le microcanal.	126
Figure IV. 25 : Rugosité de surface du microcanal par profilométrie optique.	126
Figure V. 1 : Représentation schématique du domaine réactionnel en 2D.	133
Figure V. 2 : Exemple de maillage utilisé en 2D.....	134
Figure V. 3 : Taux de conversion à la sortie des microréacteurs en fonction de la taille des mailles, pour $C_e=10$ mg/L et $Q= 2,5$ mL/h.	135
Figure V. 4: Gradients de concentrations dans le microréacteur R1 en fonction du temps, pour $Q=2,5$ mL/h et $C_e=10$ mg/L.	137
Figure V. 5 : Variation du taux de conversion en fonction du temps de simulation dans le microréacteur R1, $Q = 2,5$ mL/h et $C_e = 10$ mg/L.....	138
Figure V. 6 : Gradient de la concentration en fonction du débit d'entrée dans le microréacteur R1 avec $C_e = 10$ mg/L.....	139
Figure V. 7 : Variation du taux de conversion en fonction du débit dans le microréacteur R1 avec $C_e = 10$ mg/L, $k_r = 7,2 \cdot 10^{-3}$ mmol/L/s et $K = 50$ L/mmol.....	140
Figure V. 8 : Gradients de concentration en fonction de la profondeur du microréacteur pour un débit $Q = 2,5$ mL/h et $C_e = 10$ mg/l.....	141
Figure V. 9 : Variation du taux de conversion en fonction du débit dans le microréacteur R3 et R4 avec $C_e = 10$ mg/L, $k_r = 7,2 \cdot 10^{-3}$ mmol/L/s et $K = 50$ L/mmol.....	142
Figure V. 10 : Gradients de concentration en fonction de la largeur du microréacteur pour un débit $Q = 2,5$ mL/h et $C_e = 10$ mg/l.	143
Figure V. 11 : Variation du taux de conversion en fonction du débit dans le microréacteur R1 et R2 avec $C_e=10$ mg/L, $k_r=7.2 \cdot 10^{-3}$ mmol/L/s et $K=50$ L/mmol.....	143
Figure V. 12 : Gradients de concentration en fonction de nombre de chicanes dans le microréacteur pour un débit $Q = 2,5$ mL/h, $C_e = 10$ mg/l, $k_r = 7,2 \cdot 10^{-3}$ mmol/L/s et $K = 50$ L/mmol.	144
Figure V. 13 : Variation du taux de conversion en fonction du débit à différents nombres de chicanes dans le microréacteur R1 avec $C_e = 10$ mg/L, $k_r = 7,2 \cdot 10^{-3}$ mmol/L/s et $K = 50$ L/mmol.	145
Figure V. 14 : Gradients de vitesse en fonction de nombre de chicanes dans le microréacteur R1 pour un débit $Q=2.5$ mL/h.	146
Figure V. 15 : Variation des pertes de charge en fonction du débit à différents nombre de chicanes dans le microréacteur R1.	146
Figure V. 16 : Variation des nombre de Sherwood théoriques et numériques en fonction du débit.	148
Figure V. 17 : Variation de $\ln(\text{Sh-A})$ en fonction de $\ln(\text{Re})$ dans les différents microréacteurs.	150

**AUTORISATION DE SOUTENANCE
DU DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur FONGARLAND Pascal, Professeur, IRCE Lyon,
Madame KELLER-SPITZER Valérie, Chargé de Recherches CNRS HDR, LMSPC
Université de Strasbourg.**

Le Président de l'Université de Lorraine, autorise :

Monsieur BECHEIKH Nidhal

à soutenir devant un jury de l'UNIVERSITE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

**"Modélisation et simulation numérique de la dégradation photocatalytique d'un
polluant modèle dans un microréacteur"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Intitulé du doctorat : **"Génie des Procédés et des Produits"**

Fait à Vandoeuvre, le **29 Novembre 2012**

Le Président de l'Université de Lorraine,

Pierre MUTZENHARDT

Par délégation
La Vice-Présidente du CS
Clotilde BOULANGER



Modélisation et simulation numérique de la dégradation photocatalytique d'un polluant modèle dans un microréacteur

Résumé

L'implantation dans l'industrie de la photocatalyse nécessite de nouvelles recherches afin de contrôler et dimensionner les réacteurs photocatalytiques. Une solution innovante concerne la microstructuration des réacteurs. En effet, elle permet d'augmenter l'efficacité catalytique en améliorant le contact du polluant avec le catalyseur. L'objectif de la thèse concernait la destruction d'un polluant modèle, l'acide salicylique, par un catalyseur (TiO_2) déposé au fond d'un microcanal. La recherche repose sur des expérimentations mais aussi sur des simulations permettant de prévoir la dégradation photocatalytique pour une configuration de réacteur donnée. Dans nos conditions expérimentales de faible débit, nous avons mis en évidence une dispersion axiale et un gradient de concentration entre la surface catalytique et le milieu réactionnel. En tenant compte des conditions d'écoulement, nous avons montré que le gradient de vitesse est plus marqué dans les microréacteurs de faible section de passage. Ce gradient favorise la formation de zones de recirculation près de la surface catalytique créant ainsi des conditions favorables au contact entre le polluant et la surface catalytique. A l'aide d'un logiciel numérique, nous avons simulé la réaction de dégradation photocatalytique qui permet de rendre compte de nos résultats expérimentaux. D'une part, le rôle primordial de la diffusion vers la surface catalytique a été mis en évidence. D'autre part, la simulation numérique nous a permis d'établir la relation du nombre de Sherwood en fonction des nombres de Reynolds, de Schmidt et du diamètre hydraulique du microcanal. Cette relation permet d'estimer la constante de transfert de matière pour représenter correctement la dégradation quel que soit le type de microréacteur envisagé.

Mots-clés : photocatalyse, microréacteur, modélisation, simulation, mécanique des fluides.

Abstract

Industrial photocatalysis applications requires further research to control and design photocatalytic reactors. The micro structuring of reactors is an innovative solution. It increases the catalytic efficiency by improving the contact of the pollutant with the catalyst. Thesis aim concerned the destruction of a model pollutant, salicylic acid, with deposited catalyst (TiO_2) at the bottom of a microchannel. The research is based on experiments and simulations to predict the photocatalytic degradation for a given reactor configuration. In our experimental conditions of low flow, an axial dispersion and a concentration gradient between the catalyst surface and the reaction medium have been demonstrated. We have shown that the gradient of velocity is more pronounced in low cross section microreactors. This gradient allows the formation of recirculation zones near the catalytic surface thus creating favorable conditions for contact between the pollutant and the catalytic surface. Using numerical soft, we have simulated the reaction of photocatalytic degradation to represent our experimental results. On a one hand, the role of diffusion to the catalytic surface has been demonstrated. On the other hand, numerical simulation has allowed to establish a relationship between the Sherwood number as a function of Reynolds number, Schmidt and the hydraulic diameter of the microchannel. This relationship is used to estimate the mass transfer constant to represent correctly the photocatalytic degradation.

Keywords: photocatalysis, microreactor, modeling, simulation, fluid mechanics.