



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>

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	2002005S
Cote	S/MZ 02/02
Loc	Magasin

THESE

présentée à l'Université de Metz
pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Mention : Chimie, Chimie-Physique

par

Antoine PISCOPO

**CHIMIE SOLAIRE ET TRAITEMENTS
PHOTOCATALYTIQUES DES EAUX POLLUEES :
APPLICATIONS AUX TRAITEMENTS SELECTIFS ET EXEMPLES
D'UTILISATION DE CATALYSEURS SUPPORTES**

Soutenance prévue le 28 mai 2002 devant la commission d'examen :

Rapporteurs

Mr. Pierre PICHAT
Mr. Orphan ZAHRAA

Directeur de Recherche au CNRS, Ecole Centrale de Lyon
Maître de Conférence, ENSIC de Nancy

Membres du jury :

Mr. Jean-Jacques GAUMET
Mme. Marie Thérèse MAURETTE
Mr. Cesar PULGARIN
Mr. Didier ROBERT
Mr. Jean Victor WEBER

Maître de Conférence, Université de Metz (Invité)
Directeur de Recherche au CNRS, Université de Toulouse
Chargé de Recherche, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
Maître de Conférence, Université de Metz (Responsable de thèse)
Professeur, Université de Metz (Directeur de thèse)

Remerciements

Je tiens à fortement remercier ma famille pour leur soutien et leurs encouragements durant ces longues années d'études. Je remercie ma fiancée, Sabine KIEFFER, pour sa patience et son aide indispensable pour la correction du manuscrit et pour son soutien moral. Un grand merci également à mes amis, Christophe, Fred, Audrey, Vincent et Sonia pour leur soutien moral .

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie et Applications de l'Université de Metz, dirigé par Monsieur le Professeur Michel FERRIOL, sous l'encadrement de Monsieur le Professeur Jean Victor WEBER. Je leur exprime ici ma très profonde gratitude pour l'accueil chaleureux qu'ils m'ont réservé et pour leurs encouragements tout au long de cette thèse.

Je remercie très vivement Monsieur Didier ROBERT, Maître de Conférence, pour m'avoir encadré pendant cette thèse. Au cours de ces années, j'ai pu apprécier ses compétences scientifiques et ses qualités humaines. Je lui suis également reconnaissant de la confiance qu'il me porte.

J'adresse mes respectueux tout particulièrement à Monsieur P. PICHAT, Professeur et Directeur de Recherche au CNRS de l'Ecole Centrale de Lyon et à Monsieur O. ZAHRAA, Maître de Conférence à l'Ecole Nationale Supérieure de l'Industrie Chimique pour l'intérêt qu'ils ont accordé à mon travail en acceptant d'être rapporteurs. Mais également Madame Marie Thérèse MAURETTE, Monsieur Cesar PULGARIN, Monsieur Jean-Jacques GAUMET pour leur participation au jury de thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Sixto MALATO pour m'avoir accueilli dans son laboratoire à la Plate-forme Solaire d'Almería.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à tous mes camarades doctorants pour les bons moments passés ensemble. Un grand **MERCI** à Maire Claire notre secrétaire pour son aide **INDISPENSABLE**.

Ce travail a été réalisé avec le soutien financier du Conseil Régional de Lorraine que je remercie énormément.

Introduction

La quantité d'eau existante à la surface de la Terre (eaux des océans, des lacs, des rivières, des glaciers, ...) correspond à 1400000000 km^3 . La partie d'eau potable correspond approximativement à seulement 9000 km^3 . La figure 1 illustre très bien l'importance de la gestion de cette eau potable.

Ainsi, il est estimé que :

- 1,2 milliards de personnes (un quart de la population mondiale) manque d'eau potable ;
- 1,4 milliards de personnes sont sans évacuation efficace d'eaux usées ;
- Plus de 80 pays (> 40% de la population mondiale) souffrent d'un manque d'eau.

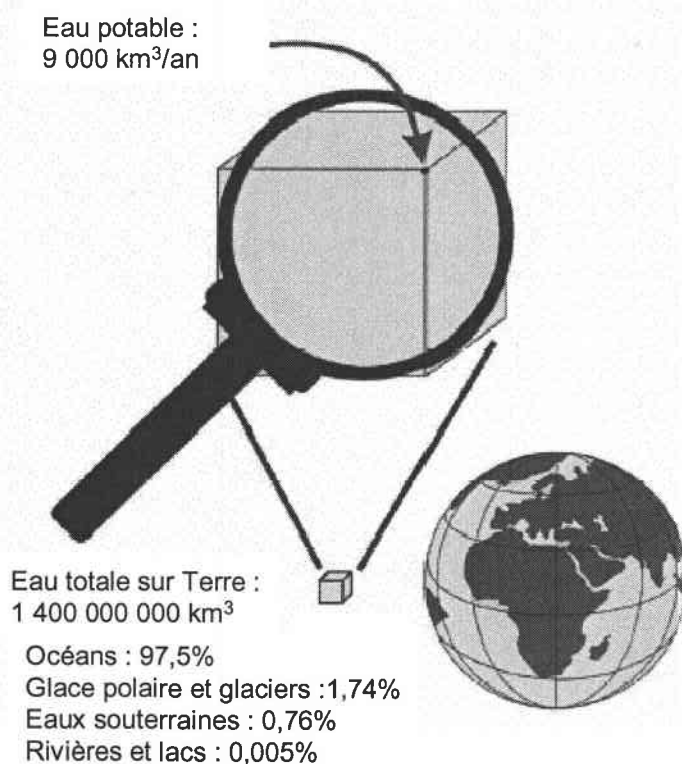


Figure 1 : Répartition de l'eau à la surface de la Terre

On distingue schématiquement deux types d'eaux à traiter :

- les sources d'eau potable : eaux de surfaces et eaux souterraines ;
- les sources usées contenant des toxiques et/ou des composés non biodégradables.

Parmi les méthodes de traitement des eaux, les techniques d'oxydation avancées dont les méthodes basées sur la dégradation photocatalytique (solaire) connaissent un fort développement.

Un axe de recherche du Laboratoire de Chimie et Applications (LCA), dès sa création en 1993, a été la photocatalyse dans le cadre d'un programme pluridisciplinaire de l'Université de Metz. Mon travail s'est appuyé sur les résultats obtenus et essaie d'être la suite logique des travaux antérieurs.

Mes recherches ont porté sur la dégradation de molécules organiques en solution aqueuse, exclusivement par le dioxyde de titane (TiO_2), sous irradiation artificielle et solaire. Nous avons cherché à comprendre les mécanismes fondamentaux de la dégradation photocatalytique en étudiant, par exemple, l'influence de l'adsorption des molécules sur le solide ou encore les effets du PH ou de l'addition de sels. Le problème de la séparation du TiO_2 en suspension est crucial pour les applications de la méthode. C'est pourquoi, nous avons préparé du TiO_2 supporté et testé les solides obtenus.

A côté des études de laboratoire utilisant des réacteurs à irradiation artificielle, nous avons aussi utilisé les installations de la plate forme solaire d'Almería pour valider nos résultats en utilisant l'irradiation naturelle. Ceci a été réalisé durant deux séjours d'un mois chacun à Almería dans le cadre de projets européens TMR (2000 et 2002).

Nous avons aussi cherché à traiter des eaux résiduelles. Dans ce cas de nombreux problèmes peuvent être observés comme les effets du pH, des sels ou simplement des mélanges de molécules à dégrader. Nous avons abordé ce point dans le cadre d'une collaboration avec l'Université Polytechnique de Silésie (Projet Polonium 2000 - 2002). J'ai notamment, au cours d'un séjour d'un mois (2001) étudié la dépollution des eaux de décharge.

Dans le premier chapitre, nous présenterons d'une manière générale la photocatalyse hétérogène. Nous verrons que celle-ci est influencée par de nombreux facteurs tels que : le pH ; la concentration en TiO_2 ; la concentration des polluants ; le flux photonique ; la présence d'accepteurs d'électron ; etc.... Nous décrirons également quelques types de

réacteurs photocatalytiques (de laboratoire ou semi-industriel) ainsi que les propriétés de différentes sources d'irradiation possible (lampes, laser, soleil,...).

Dans le second chapitre, nous présenterons les résultats de la dégradation photocatalytique de solution aqueuse d'acide *para*-hydroxybenzoïque et de benzamide par du TiO₂ en suspension. Dans un premier temps le P25 de Degussa a été utilisé comme référence reconnue. Dans un deuxième temps, nous avons préparé différents TiO₂ pour chercher à déterminer les relations entre propriétés du solide et activité photocatalytique. Dans tous les cas nous avons précisé les influences d'un certain nombre de facteurs sur les réactions de dégradation, comme : le pH ; les concentrations en sel ; les phénomènes (ou non) d'adsorption.

Dans le troisième chapitre, nous avons préparé ou utilisé du TiO₂ supporté. Nous avons préparé par différentes méthodes du TiO₂ supporté sur de la fibre de verre ou nous avons utilisé du TiO₂ supporté sur feutre de verre fourni par Saint Gobain recherche. Après avoir optimisé la préparation des catalyseurs supportés et caractérisés tous les produits, nous avons testé les solides dans des conditions similaires au chapitre précédent. Des études comparatives ont été menées en utilisant les installations de la Plate forme Solaire d'Almería pour les catalyseurs en suspension et les supportés.

Enfin, dans le quatrième chapitre nous donnerons les résultats de la photodégradation catalytique de mélange varié de molécules organiques. Les données de la littérature dans ce domaine sont rares et nos résultats encore incomplets. Ceci implique de nombreuses incertitudes dans nos interprétations des phénomènes observés. Cependant, certaines tendances observées nous apparaissent extrêmement intéressantes. C'est pourquoi, au vu de l'originalité de ces travaux nous les avons traité dans un chapitre particulier (court).

Sommaire

Chapitre I : Le traitement de l'eau par photocatalyse : une technique complémentaire émergente

I.1- Introduction à la photocatalyse hétérogène	p 4
I.1.1- La catalyse	p 5
I.1.2- Le dioxyde de titane	p 6
I.1.3- La photocatalyse hétérogène	p 8
I.1.4- Applications de la photocatalyse hétérogène	p 11
I.2- Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	p 14
I.2.1- La photolyse directe	p 14
I.2.2- Influence d'accepteurs d'électrons (O ₂ , H ₂ O ₂ , ...)	p 16
I.2.3- Influence du pH	p 17
I.2.4- Influence de la concentration en catalyseur	p 19
I.2.5- Influence de la concentration initiale en polluant	p 20
I.2.6- Influence du flux lumineux	p 24
I.2.7- Influence de la température	p 26
I.2.8- Influence du champ quantique	p 27
I.2.9- Influence d'ions en solution	p 29
I.2.10- Influence de la cristallinité du catalyseur	p 32
I.2.11- Catalyseur supporté	p 34
I.2.12- Conclusion	p 34
I.3- Les réacteurs photochimiques et les sources lumineuses	p 35
I.3.1- Les réacteurs photochimiques	p 35
a- Réacteurs de laboratoire	p 35
b- Réacteurs semi-industriels	p 40

I.3.2- Les sources lumineuses	p 43
a- Irradiation solaire	p 43
b- Irradiation artificielle	p 44

Chapitre II : Photodégradation de molécules organiques par le TiO₂ en suspension aqueuse

II.1- Dioxydes de titane commerciaux p 57

II.1.1- Généralités sur le titane et le dioxyde de titane p 57

II.1.2- Evaluation des propriétés photocatalytiques de quelques TiO₂ commerciaux p 59

 a- Cas de l'acide par-hydroxybenzoïque (4-HBz) p 60

 b- Cas de la benzamide (Bz) p 62

II.1.3- Etude de l'adsorption de composés organiques et inorganiques sur TiO₂ p 64

 a- Généralités sur l'adsorption p 64

 b- Le modèle de Langmuir p 64

 c- Le modèle de Freundlich p 67

 d- Le modèle de complexation de surface : modèle triple couches p 68

 e- Adsorption de l'acide 4-HBz sur le TiO₂ P25 p 72

II.1.4- Influence du pH p 75

 a- Influence du pH sur la dégradation de l'acide 4-HBz p 76

 b- Influence du pH sur la dégradation de la benzamide p 80

II.1.5- Influence des ions chlorures sur les cinétiques de dégradation p 82

 a- Cas de l'acide 4-HBz p 83

 b- Cas de la benzamide p 85

II.2- Préparation, caractérisation et évaluation de l'activité photocatalytique du TiO₂ p 86

II.2.1- Introduction p 86

II.2.2- Préparation de TiO ₂ par voie sol-gel	p 87
II.2.3- Préparation et caractérisation des TiO ₂ préparés au laboratoire	p 89
a- Mode opératoire et influence du traitement thermique	p 89
b- Evaluation de l'activité photocatalytique	p 92
c- Influence de la concentration en alcoolate et du rapport eau/alcoolate	p 94

Chapitre III : Photodégradation de molécules organiques par le TiO₂ supporté sur de la fibre de verre

III.1- Généralités sur les catalyseurs supportés p 104

III.1.1- Introduction	p 104
III.1.2- Choix de la méthode de préparation	p 106
a- Catalyseurs fixé après synthèse	p 106
b- Catalyseur généré <i>in-situ</i>	p 107
III.1.3- Choix du support	p 109
a- Les supports en verre	p 109
b- Supports autres que le verre	p 114
III.1.4- Conclusion	p 115

III.2- Préparation de catalyseur supporté à partir de TiO₂ DEGUSSA P25 (méthode Saint-Gobain) p 116

III.2.1- Méthode opératoire	p 116
III.2.2- Caractérisation du dépôt de TiO ₂ P25	p 117
III.2.3- Evaluation de l'activité photocatalytique	p 118

III.3- Préparation de catalyseur supporté à partir de TiO₂ sol-gel p 121

III.3.1- Méthode opératoirePréparation	p 121
III.3.2- Caractérisation du dépôt de TiO ₂ sol-gel	p 123

III.3.3- Evaluation de l'activité photocatalytique du TiO ₂ supporté	p 124
a- Tests au laboratoire sous rayonnement artificiel	p 124
b- Tests à la Plateforme Solaire d'Almería (Espagne) sous rayonnement solaire	p 125
III.4- Conclusion	p 128
Chapitre IV : Photocatalyse de mélanges de molécules organiques dans l'eau : essais de dégradations sélectives	
IV.1- Introduction	p 137
IV.2- Etude du mélange d'acide 4-Hbz et de la benzamide	p 138
IV.2.1- Influence de la concentration en TiO ₂ sur la cinétique de photodégradation du mélange	p 139
a- Irradiation artificielle avec une lampe au Xénon (chambre solaire)	p 139
b- Irradiation naturelle solaire	p 141
IV.2.2- Influence de la concentration en acide 4-HBz sur la dégradation du mélange	p 144
IV.2.3- Influence du pH sur la photodégradation du mélange	p 146
IV.2.4- Influence des ions Cl ⁻ sur la photodégradation du mélange	p 149
IV.2.5- Conclusion	p 152
IV.3- Dégradation d'autres mélanges	p 153
IV.3.1- Dégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et de vanilline	p 153
a- Etude de la photolyse et de la photodégradation de la vanilline	p 153
b- Influence du pH sur la photodégradation de la vanilline	p 154
c- Influence des ions Cl ⁻ sur la photodégradation de la vanilline	p 155

d- Photodégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et de vanilline sous irradiation artificielle	p 156
e- Influence des ions Cl ⁻ sur la photodégradation du mélange 4-HBz/vanilline	p 158
f- Photodégradation du mélange sous irradiation naturelle	p 159
IV.3.2- Dégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et d'aniline	p 161
IV.3.3- Dégradation d'un mélange de benzamide et d'aniline	p 163
IV.3.4- Dégradation d'un mélange d'acide 2-HBz et 4-HBz	p 164

Chapitre I : Le traitement de l'eau par photocatalyse : une technique complémentaire émergente.

I.1- Introduction à la photocatalyse hétérogène	p 4
I.1.1- La catalyse	p 5
I.1.2- Le dioxyde de titane	p 6
I.1.3- La photocatalyse hétérogène	p 8
I.1.4- Applications de la photocatalyse hétérogène	p 11
I.2- Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	p 14
I.2.1- La photolyse directe	p 14
I.2.2- Influence d'accepteurs d'électrons (O ₂ , H ₂ O ₂ , ...)	p 16
I.2.3- Influence du pH	p 17
I.2.4- Influence de la concentration en catalyseur	p 19
I.2.5- Influence de la concentration initiale en polluant	p 20
I.2.6- Influence du flux lumineux	p 24
I.2.7- Influence de la température	p 26
I.2.8- Influence du champ quantique	p 27
I.2.9- Influence d'ions en solution	p 29
I.2.10- Influence de la cristallinité du catalyseur	p 32
I.2.11- Catalyseur supporté	p 34
I.2.12- Conclusion	p 34
I.3- Les réacteurs photochimiques et les sources lumineuses	p 35
I.3.1- Les réacteurs photochimiques	p 35
a- Réacteurs de laboratoire	p 35
b- Réacteurs semi-industriels	p 40
I.3.2- Les sources lumineuses	p 43
a- Irradiation solaire	p 43
b- Irradiation artificielle	p 44

Dans ce chapitre, je présenterai dans un premier temps quelques rappels sur la catalyse hétérogène et les propriétés du TiO_2 , le photocatalyseur le plus utilisé (notamment dans ce travail). Dans la suite, je décrirai plus longuement les réactions de photodégradation utilisant le TiO_2 . Enfin, je décrirai quelques photoréacteurs, en insistant plus particulièrement sur ceux que j'ai utilisés tant au laboratoire, que sur la Plateforme Solaire d'Almería.

La figure 1 représente la quantité d'eau existante à la surface de la Terre (eaux des océans, des lacs, des rivières, des glaciers, ...) ¹. Le petit cube représente la partie d'eau potable ². Il correspond approximativement à 9000 km^3 d'eau par an. Ce schéma illustre très bien l'importance de la gestion de cette eau potable.

Ainsi, il est estimé que ³ :

- 1,2 milliards de personnes (un quart de la population mondiale) manque d'eau potable ;
- 1,4 milliards de personnes sont sans évacuation efficace d'eaux usées ;
- Plus de 80 pays (>40% de la population mondiale) souffrent d'un manque d'eau.

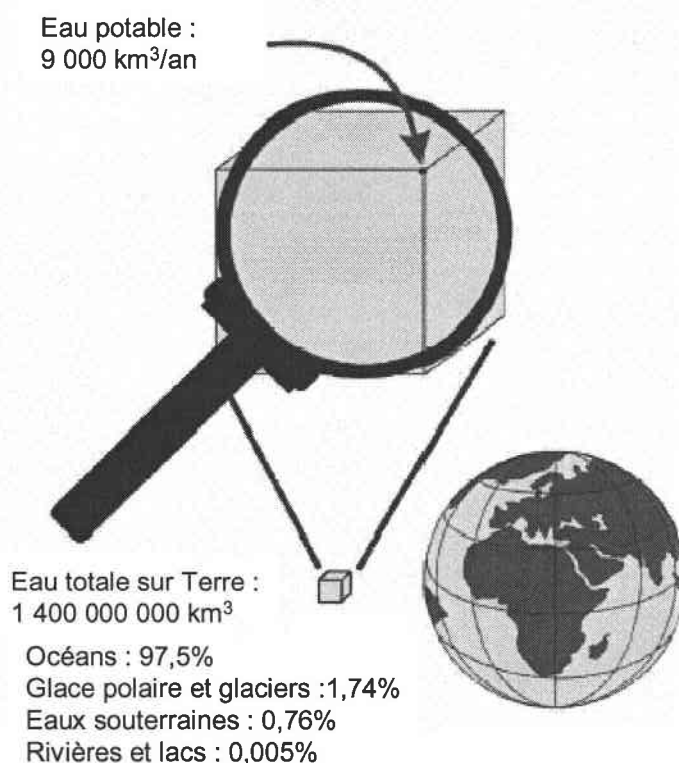


Figure 1 : Répartition de l'eau ² à la surface de la Terre.

On distingue schématiquement deux types d'eaux à traiter :

- les sources d'eau potable : eaux de surfaces et eaux souterraines ;
- les sources usées contenant des toxiques et/ou des composés non biodégradables.

Depuis 25 ans, la recherche sur le traitement de l'eau s'est fortement développée. Les contrôles de pollution sont plus rigoureux et la législation devient de plus en plus stricte sur la qualité de l'eau potable. De nouveaux procédés de traitement ont été proposés tels que les Techniques d'Oxydation Avancées (TOAs), très intéressantes pour la dégradation de polluants organiques récalcitrants. Ces techniques sont complémentaires aux techniques habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon activé ou osmose inverse. Le traitement chimique par les TOAs peut conduire à la minéralisation complète des polluants en CO_2 et autres composés minéraux tels que Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ ,

Les TOAs sont basées sur l'utilisation des radicaux hydroxyles comme oxydant primaire pour la dégradation de polluants organiques. Les TOAs, tels que les systèmes U.V.-peroxyde⁴, ozone^{5,6} ou processus photo-Fenton⁷ ont largement démontré leurs efficacités dans l'oxydation de composés organiques. Trois autres TOAs (la photocatalyse, la sonolyse et la radiolyse gamma) ont émergé ces dernières années.

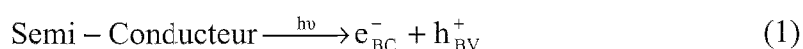
La radiolyse concerne l'ensemble des transformations chimiques provoquées par l'interaction de rayonnements ionisants avec le milieu liquide traversé. Ces rayonnements peuvent être de nature variable (électrons, photons, neutrons, particules chargées lourdes), mais le plus couramment utilisé est le rayonnement gamma émis soit par le ^{60}Co (photons de 1,17 et 1,33 MeV), soit par le ^{137}Cs (photons d'environ 660 keV)⁸. Ces photons ionisent le solvant (aqueux ou éthanolique), en produisant très rapidement (quelques dizaines de nanosecondes) des espèces radicalaires.

Le polluant dissous dans le solvant ainsi irradié ne subit pas directement l'effet des rayonnements ionisants car sa concentration est choisie suffisamment faible (en général inférieure à 10^{-3} M/L) pour que cet effet direct soit négligeable. En revanche, le polluant dissous subit l'action des radicaux libres produits par la radiolyse du solvant. La radiolyse gamma est surtout utilisée pour étudier l'oxydation de molécules d'intérêt biologique⁹, qu'il s'agisse des glucides¹⁰, des protéines¹¹, des acides nucléiques^{12,13} ou des lipides¹⁴. Une telle approche permet en effet d'étudier les sites d'attaque de ces composés par des espèces radicalaires produites par radiolyse, et de comprendre les mécanismes réactionnels qui en résultent.

La sonolyse est une technique nouvelle utilisant les ultrasons pour dégrader des polluants en milieu aqueux. La propagation d'ultrasons dans l'eau conduit à la formation de

micro-bulles de cavitation. A l'intérieur de ces micro-bulles règnent des conditions extrêmes de température et de pression qui conduisent à la dissociation de l'eau et à la production de radicaux OH° , HOO° , etc. Les fréquences d'utilisation varient de 20 KHz à 400 KHz suivant les études^{15,16}.

Enfin, la photocatalyse hétérogène¹⁷ est apparue dans les années 1970. Cette technique consiste à irradier, naturellement par le soleil ou artificiellement par lampe, un semi-conducteur¹⁸. Ce matériau subit une excitation qui permet à un électron de la bande de valence d'être éjecté dans la bande de conduction suivant la réaction suivante¹⁹⁻²¹ :



Le trou h^+ formé peut réagir avec un groupement hydroxyle adsorbé à la surface du semi-conducteur pour former des radicaux OH° très oxydants. En général, le semi-conducteur utilisé est le dioxyde de titane.

I.1- Introduction à la photocatalyse hétérogène

Le terme de photocatalyse est encore sujet à beaucoup de débats. Par exemple, Suppan²² et coll. affirment que l'idée de réaction photocatalytique est fondamentalement incorrecte. Ils expliquent que dans une réaction, la lumière est suppléante au catalyseur, lequel est toujours le réactant principal.

En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photoréaction par la présence du catalyseur. Le terme de photoréaction est parfois remplacé par réaction photoinduite ou par réaction photoactivée²¹.

La photocatalyse hétérogène implique les photoréactions se produisant à la surface du catalyseur. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé *photoréaction catalysée*. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photoexcité réagit avec une molécule adsorbée, on parle de *photoréaction sensibilisée*. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur.

I.1.1- La catalyse

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible²³. Le catalyseur se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le catalyseur est un solide, il est capable de créer des intermédiaires actifs d'un type différent : les espèces adsorbées (adsorption des réactifs à sa surface). La catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface.

La vitesse r_c d'une réaction catalytique se définit théoriquement comme le nombre de moles de réactif transformé par unité de temps et par une surface unité du catalyseur. La surface réelle d'une quantité donnée de catalyseur étant parfois difficile à connaître, on préfère dans la pratique définir r_c par rapport à l'unité de masse de ce catalyseur :

$$r_c = A_c * \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) * g(C_k) \quad (3)$$

r_c et A_c étant exprimés en $\text{mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$. La fonction $g(C_k)$ correspond à la fonction des concentrations.

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide/fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivie d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes :

1) transfert des réactifs vers la surface du solide : la diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide/fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. En régime permanent, le flux J_i (en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$) d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration C_i de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz.

2) Adsorption des réactifs sur le catalyseur : l'adsorption se traduit par des ruptures de liaisons intramoléculaires et il y a formation de liaisons avec la surface. Ces espèces

adsorbées constituent des intermédiaires actifs qui, réagissant entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme différent de l'activation thermique.

3) Interactions entre réactifs adsorbés à la surface : il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées intervenant réellement dans une transformation.

4) Désorption des produits de la surface catalytique : une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires et les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.

5) Transfert des produits quittant le catalyseur.

En conclusion, la catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les molécules et le solide. La compréhension de l'acte catalytique nécessite entre autres :

- de bien connaître la structure superficielle du solide, qui peut différer de sa structure massique ;
- d'identifier les espèces adsorbées et, parmi elles, les intermédiaires actifs ;
- d'établir la séquence d'étapes élémentaires traduisant la filiation entre les intermédiaires actifs conduisant à la transformation ; c'est l'objet de la cinétique.

I.1.2- Le dioxyde de titane

L'oxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes allotropiques²⁴. L'oxyde TiO appartient à la grande famille des oxydes Ti_nO_{2n-1} qui sont décrits comme ayant une structure cristalline déformée de type CS²⁵, et qui inclut la phase Magnéli ($4 \leq n \leq 9$). L'oxyde TiO_2 existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous haute - pression. Pour ajouter à cette complexité, le TiO_2 peut accepter les formes non stœchiométriques de type TiO_{2-x} ou TiO_{2+x} .

Le rutile a un réseau tétraédrique de cations (figure 2). Des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre TiO_6 partage une arête commune le long de l'axe [001] et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent, avec un arrangement de contact cation -

anion - cation. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+} , la conductivité électrique peut être induite *via* des interactions cation - cation ou Ti^{3+} - anion - Ti^{4+} ²⁶. La distance inter-ionique moyenne²⁷ dans le rutile est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O ainsi que 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti-Ti.

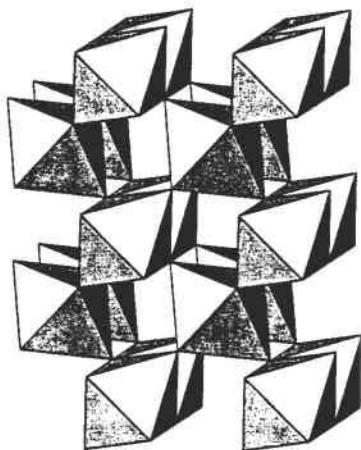


Figure 2 : Structure cristallographique du rutile²⁴.

L'anatase est une structure tétraédrique allongée²⁸ avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, mais les distances Ti-O (1,917 Å de moyenne) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile (figure 3).

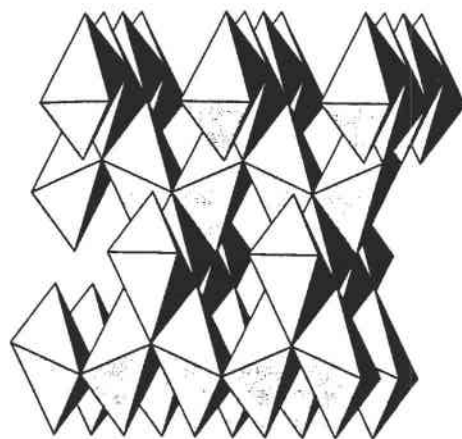


Figure 3 : Structure cristallographique de l'anatase²⁴.

La brookite²⁹ est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures (figure 4).

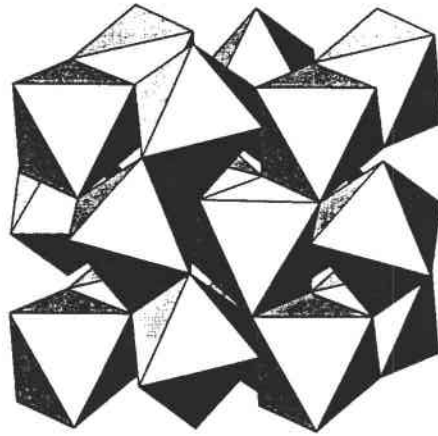


Figure 4 : Structure cristallographique de la brookite²⁴.

Les phases haute pression ont une structure columbite ($\alpha\text{-PbO}_2$), avec des octaèdres TiO_6 qui partagent deux arêtes, les arêtes partagées ont des distances O-O plus petites (figure 5).

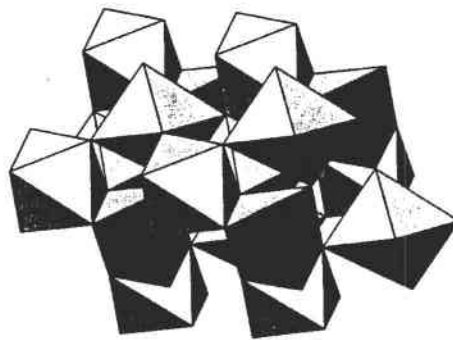


Figure 5 : Structure cristallographique des phases haute pression²⁴.

	Anatase	Rutile	Brookite	Phases haute pression
Ti-O (en Å)	1,917	1,959		
Ti-Ti (en Å)		2,96		

Tableau 1 : Paramètres cristallins des différentes structures du TiO_2 .

I.1.3- La photocatalyse hétérogène

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé pendant les années 70. Les premiers travaux concernaient le comportement photoélectrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande interdite initiés par Fujishima et Honda³⁰. Ces deux auteurs se sont intéressés à la dissociation de l'eau photoinduite par des électrodes de TiO_2 rutile.

Malgré le fort engouement dans ces recherches, la conversion efficace en hydrogène par le soleil n'a pas dépassé quelques pour-cent. Ceci est dû à la faible quantité de lumière recueillie par le TiO₂ car l'absorption fondamentale se situe dans la région des U.V. (figure 6).

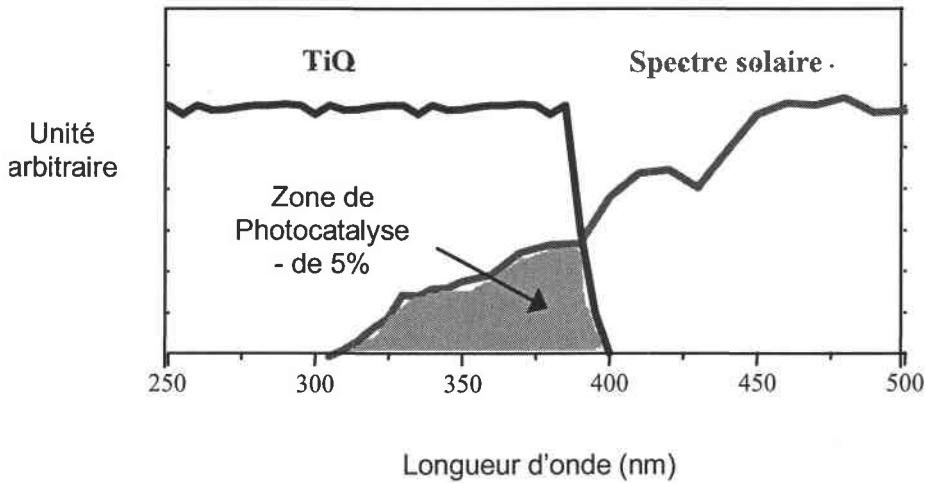
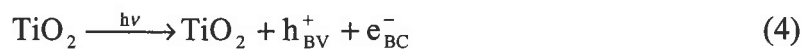


Figure 6 : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO₂.

Dans le milieu des années 80, l'intérêt s'est porté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs. La recherche s'est tournée vers la destruction de polluants par action photocatalytique du TiO₂ dans l'eau³¹.

Deux formes cristallines du TiO₂ ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile³². L'anatase a une bande gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm)³³. L'anatase a été montré comme étant la forme la plus active. Cependant, un bon rutile est souvent plus efficace qu'un mauvais anatase. Le spectre d'action pour l'anatase montre une diminution très rapide de l'activité après 385 nm (figure 6).

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm (figure 7). Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou h⁺) et un site de réduction (un électron e⁻)³⁴ :



Les indices BC, BV et ads signifient respectivement bande de conduction, bande de valence et adsorbé.

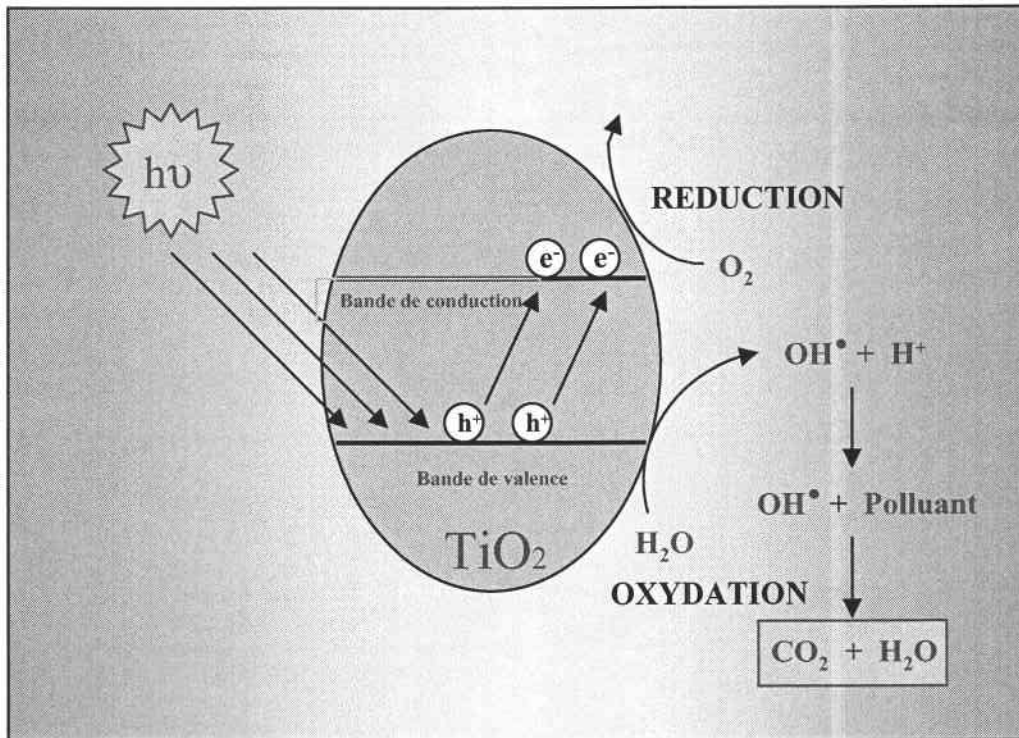


Figure 7 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.

Les trous h^+ réagissent avec ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur (équations 5 à 7) en formant des radicaux hydroxyles³⁵ et R° :



Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes³⁶. Cette réaction limite la recombinaison des charges (équation 8) :

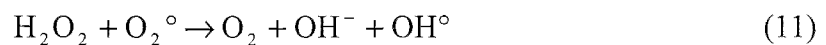


En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde³⁷) :



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique³⁸. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9%³⁹. De plus, seule une fraction du spectre solaire (5% environ, figure 6) est effectivement utilisable pour la dégradation.

Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photocatalytique : le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux⁴⁰ (pour élargir la gamme d'absorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe³⁺, ...) ^{41,42} limitant la recombinaison des charges.



Le peroxyde d'hydrogène a le double avantage d'absorber dans l'U.V. et de conduire à la formation de nouveaux radicaux hydroxyles :



Malheureusement, le coefficient d'absorption molaire est faible entre 300 et 400 nm (composante U.V. du spectre lumineux de la lampe). Il est alors nécessaire d'utiliser une très forte concentration en peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des produits.

I.1.4- Applications de la photocatalyse à la décontamination de l'eau

Le dioxyde de titane est un des matériaux les plus basiques dans notre vie de tous les jours. Il est utilisé dans une grande variété de peintures, de cosmétiques et dans l'alimentaire. Aujourd'hui, la consommation annuelle de TiO₂ dans le monde dépasse les trois millions de tonnes.

Pour des raisons évidentes, le type de TiO₂ qui est utilisé comme pigment est différent de celui utilisé en photocatalyse. La photoactivité du dioxyde de titane conduit à la

décomposition des molécules organiques qui viennent à sa surface. Ce phénomène peut être un problème, car les peintures contiennent des molécules qui peuvent être dégradées par l'action photocatalytique.

Dans d'autres cas, la photoactivité du TiO_2 joue un rôle positif : par exemple pour la dégradation de produits chimiques malodorants ou irritants, pour des produits toxiques, des bactéries, etc.... Pour toutes ces raisons, la technologie photocatalytique peut être l'objet de développements industriels³².

Quand le TiO_2 capture un rayonnement U.V., il se forme de l'oxygène activé à partir d'eau et d'oxygène de l'air à la surface du catalyseur. Ce procédé est similaire à la photosynthèse, dans laquelle la chlorophylle capture, sous lumière solaire, de l'eau et du dioxyde de carbone pour donner de l'oxygène et du glucose. L'oxygène activé formé est fortement oxydant, il décompose les molécules organiques et tue les bactéries. Récemment, l'industrie du bâtiment a utilisé la photocatalyse sur couche mince pour ses propriétés stérilisantes, désodorisantes et anti-salissantes³².

Actuellement, le phénomène super-hydrophile sur le photocatalyseur a été mis en évidence⁴³. Dans notre environnement quotidien, la surface d'un matériau repousse l'eau de quelques degrés. Ce degré d'eau repoussé est mesuré à l'aide d'une goutte d'eau posée à la surface du matériau. Sur le verre ou d'autres matériaux inorganiques, l'eau a un angle de contact compris en 20 et 30 degrés. Avec des résines, l'angle de contact de l'eau est généralement compris entre 70 à 90 degrés. Avec une résine hydrophobique, telle qu'une résine siliconée, l'angle de contact est supérieur à 90 degrés.

Peu de matériaux ont un angle de contact inférieur à 10 degrés, avec comme exception quelques matériaux adsorbant l'eau et qui ont été activés par du savon ou d'autres agents similaires. Lorsque l'angle de contact devient proche de zéro, la surface du matériau ne retient plus l'eau et on dit qu'elle est « super-hydrophile ». Cependant, ces surfaces ne conservent pas ce caractère hydrophile très longtemps⁴³.

Quand la surface photocatalytique est exposée à un rayonnement U.V., l'angle de contact à la surface du TiO_2 avec l'eau diminue graduellement. Après une exposition suffisante à la lumière, la surface devient super hydrophile. Ce caractère particulier peut être

obtenu pendant un ou deux jours. L'angle de contact augmente progressivement durant cette période et devient hydrophobe. A ce stade, la super hydrophilité peut être retrouvée grâce à une exposition à la lumière U.V.. Ce type de photocatalyseur est le seul connu possédant une propriété super hydrophile semi-permanente.



Figure 8 : Caractère super hydrophile d'une surface⁴⁴.

La figure 8 représente une utilisation du caractère super hydrophile appliqué à une plaque de verre. Seule la partie droite du verre a été irradiée et est super hydrophile. Lorsque de la vapeur d'eau est projetée sur la plaque, la partie de droite ne retient absolument pas l'eau. La partie droite reste totalement transparente.

Bien qu'une surface super-hydrophile soit très utile, dans certains cas une surface super-hydrophobe est préférable⁴⁴. Par exemple, sur les pare-brise automobiles, sur une surface super-hydrophile, le vent crée une distorsion de l'eau les jours de pluie. Pour une telle application, une surface super-hydrophobe, c'est-à-dire ayant un angle de contact supérieur à 150° , permet d'éliminer immédiatement l'eau. La surface super-hydrophobe est obtenue par dépôt en film mince d'un gel de boehmite (AlOOH) et d'acétylacétonate ($\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$). Le film est ensuite calciné à 500°C . Le film le plus super-hydrophobe obtenu par cette méthode possède un angle de contact de 160° avec l'eau. Généralement, le caractère super-hydrophobe se détériore rapidement à l'extérieur car la surface se sature en matières grasses. C'est à ce moment que le TiO_2 joue un rôle très important. En effet, l'incorporation de TiO_2 dans le gel permet d'obtenir une photoactivité suffisante pour nettoyer la surface et augmenter la durée de

vie de l'effet super-hydrophobe. L'ajout de 0,2% de TiO_2 permet de garder une surface transparente et d'augmenter la durée de vie de 1000 heures à l'exposition extérieure. La figure 9 ci-dessous représente une goutte d'eau posée sur une surface super-hydrophobe.

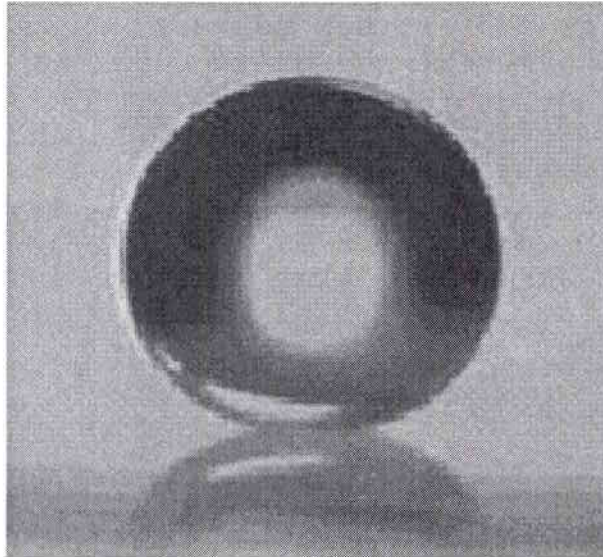


Figure 9 : Goutte d'eau à la surface d'un matériau super-hydrophobe⁴⁴.

I.2- Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur. Le catalyseur le plus utilisé est le dioxyde de titane car thermodynamiquement stable, non toxique et peu cher. Toutefois, il existe d'autres catalyseurs comme CdS , ZnO , WO_3 , SnO_2 , Dans cette partie, nous ne décrivons que la photocatalyse par TiO_2 .

I.2.1- La photolyse directe

La dégradation photochimique d'une molécule nécessite l'absorption d'une radiation de longueur d'onde appropriée. Lors de l'absorption des photons, les molécules passent à un état excité et cet excès d'énergie peut être dissipé par plusieurs voies de désactivation qui entraînent :

- des modifications physiques : processus de désactivation radiatifs (fluorescence) ou non radiatifs (transfert d'énergie à une molécule ou photosensibilisation, transition d'un état excité à un autre état d'énergie inférieure) ;

- des modifications chimiques : la molécule peut subir une modification directe de son état excité en produit stable ou conduire à un intermédiaire réactif, par exemple un radical, capable d'amorcer une réaction en chaîne. Ces modifications peuvent avoir lieu sur la molécule isolée ou faire intervenir un autre réactif, par exemple l'oxygène.

L'absorption d'un quantum d'énergie ne peut exciter qu'une seule molécule. Le rendement quantique ϕ d'une réaction photochimique est défini par le rapport entre le nombre de molécules qui réagissent sur le nombre de photons absorbés en un temps donné^{45,46}.

$$\Phi = \frac{r}{I_a} \quad (14)$$

avec r : le nombre de moles réagissant par unité de temps,

I_a : le nombre de moles de photons absorbés par unité de temps,

Trois cas sont alors envisageables,

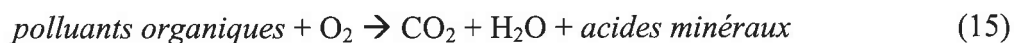
- si $\phi = 1$: chaque photon absorbé produit une transformation chimique ;
- si $\phi < 1$: d'autres processus de désactivation entrent en compétition avec la transformation chimique ;
- si $\phi > 1$: une réaction en chaîne se met en place à partir d'un produit de transformation chimique.

Le domaine de longueur d'onde utilisé se situe généralement entre 200 et 700 nm (U.V. et visible). Les radiations dans le proche infrarouge sont, en général, trop peu énergétiques pour amorcer des réactions chimiques.

Cependant, la photodégradation est lente. Par exemple, il faut 10 jours pour diminuer de 50% une solution d'acrinathrin à 50 mg/L. Une solution de 100 mg/L de pentachlorophénol, à pH 7,3 est décomposée de moitié en 48 heures. Bien que les vitesses de réaction photolytique soient différentes d'une solution à l'autre, Tomin⁴⁷ a classé une centaine de substances par demi-vie photolytique.

I.2.2- Influence d'accepteurs d'électrons (O₂, H₂O₂, ...)

Dans la purification de l'eau par photocatalyse hétérogène, les polluants sont généralement d'origine organique. L'équation de la réaction en présence d'oxygène peut s'écrire⁴⁸ :



L'oxygène est nécessaire pour la minéralisation complète et ne doit pas être en compétition au niveau de l'adsorption avec d'autres espèces réactives sur le catalyseur⁴⁹. L'oxygène diminue la recombinaison trou/électron et forme des espèces O₂^{•-} très réactives⁵⁰.

La concentration en oxygène affecte directement la vitesse de réaction, qui augmente avec la pression en oxygène (p_{O2}) dans l'eau. Dans tous les cas, la différence entre l'air (p_{O2} = 0,21 atm) et l'oxygène pur (p_{O2} = 1 atm) n'est pas drastique (figure 10). Ceci est très encourageant dans le cas d'un pilote industriel car l'utilisation de l'oxygène pur entraîne un surcoût non négligeable.

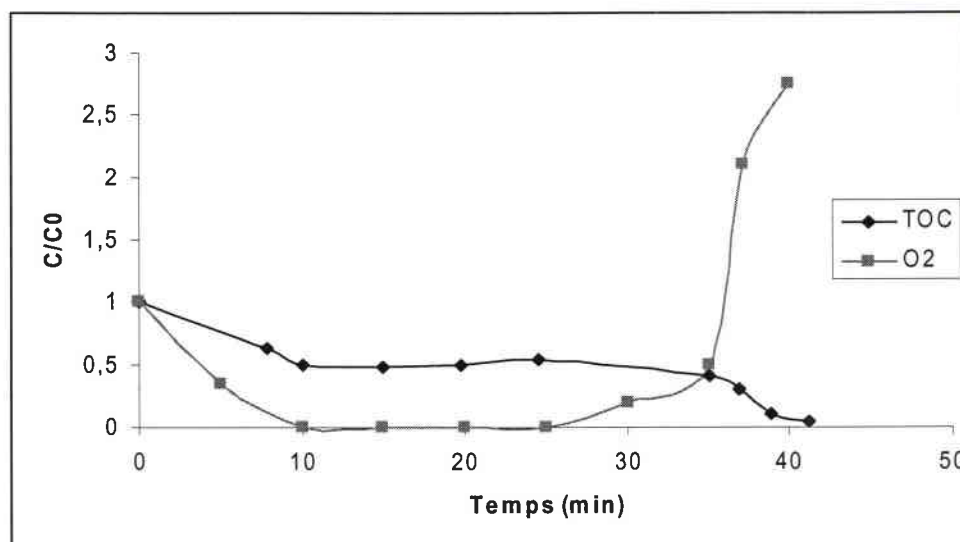


Figure 10 : Exemple d'effet de la concentration en oxygène dissous sur la minéralisation photocatalytique³.

La figure 10 représente l'effet de l'oxygène sur la cinétique de dégradation d'un polluant suivie par la concentration en Carbone Organique Total (TOC). Lorsque tout l'oxygène a été consommé, la photominéralisation s'arrête. Cependant, si on réinjecte de l'oxygène dans le milieu, la réaction redémarre. Une injection d'oxygène dans le réacteur n'est pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation.

L'ajout d'accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. L'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est le peroxyde d'hydrogène.

Le peroxyde d'hydrogène est meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène⁵¹. L'énergie minimum requise à la réduction de l'oxygène pour réduire des radicaux hydroxyles est de 3,0 eV tandis que pour le H₂O₂ elle est de 2,2 eV. De plus, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles OH° par rupture photolytique dépendant de la longueur d'onde de la radiation incidente. Cependant, il a été montré que l'effet de H₂O₂, sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif et cela dépend du système étudié. Le pH du milieu joue un rôle important car l'ajout de H₂O₂ conduit à la formation de radicaux hydroperoxydes HO₂° en milieu acide :



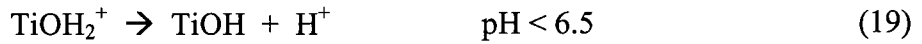
Le pKa de la réaction précédente est de 4,88. La réaction de formation des radicaux HO₂° est donc favorisée en milieu acide. Pour de grandes concentrations en peroxyde d'hydrogène, les réactions suivantes se produisent :



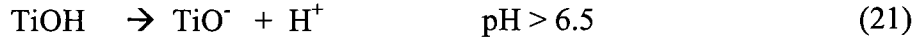
A partir de ces deux réactions, on voit bien qu'une grande concentration en H₂O₂ a un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, ces deux réactions consomment les radicaux hydroxyles et hydroperoxydes nécessaires à la photodégradation des molécules organiques.

I.2.3- Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du TiO₂ ainsi que la taille des agrégats⁵². Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Zéro Charge (pH_{PZC}). Il est de 6,5 environ pour le TiO₂ DEGUSSA P25 qui est le TiO₂ le plus utilisé en photocatalyse expérimentale. Avant et après ce pH, la surface de l'oxyde est chargée :



$$K_{\text{TiOH}_2^+} = \frac{(\text{TiOH}) \cdot (\text{H})}{(\text{TiOH}_2^+)} \quad (20)$$



$$K_{\text{TiOH}} = \frac{(\text{TiO}^-) \cdot (\text{H})}{(\text{TiOH})} \quad (22)$$

Les constantes d'équilibre de ces réactions ont été déterminées par Kormann⁵³ et al., $\text{p}K_{\text{TiOH}_2^+} = 2,4$ et $\text{p}K_{\text{TiOH}} = 8$. La spéciation des espèces en fonction du pH est la suivante :

$$\text{TiOH} \geq 80\% \quad 3 < \text{pH} < 10 \quad (23)$$

$$\text{TiO}^- \geq 20\% \quad \text{pH} > 10 \quad (24)$$

$$\text{TiOH}_2^+ \geq 20\% \quad \text{pH} < 3 \quad (25)$$

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur.

L'influence du pH sur la taille des particules de TiO_2 en suspension aqueuse est représentée sur la figure 11.

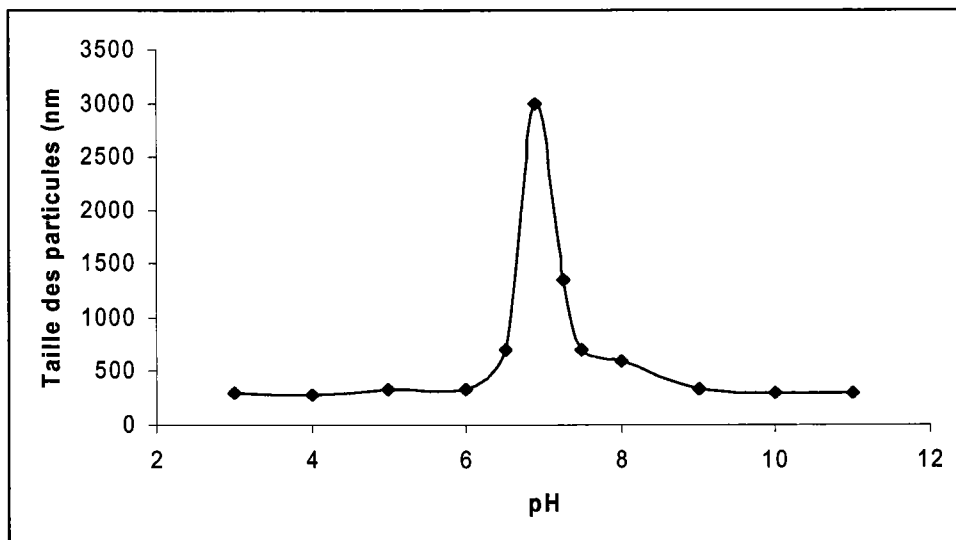


Figure 11 : Influence du pH sur la taille moyenne des particules de TiO_2 P25. en solution aqueuse ($[\text{TiO}_2] = 0,2 \text{ g/L}$)³.

Lorsque le pH approche du pH_{PZC} , la charge de surface de l'oxyde disparaît. Il y a donc beaucoup moins d'interactions électrostatiques entre les particules, ce qui favorise le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de TiO_2 ⁵⁴. Il est donc normal d'obtenir une baisse de la réactivité photocatalytique à pH 7 car les clusters limitent la transmission et l'absorption de la lumière. De plus, de larges clusters sédimentent plus facilement que de très faibles particules, ce qui nécessite une agitation plus vigoureuse pour maintenir une solution relativement homogène. Par contre, cette variation de la taille des particules peut être un avantage pour la séparation (par sédimentation ou filtration) du photocatalyseur de la solution traitée.

I.2.4- Influence de la concentration en catalyseur

Dans un photoréacteur statique ou dynamique, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur engagée. Cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur de concentration en catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse en catalyseur^{55,56}. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur. En effet, pour une quantité bien définie de TiO_2 , il est nécessaire de bien connaître la surface de catalyseur effectivement irradiée. Quand la concentration en catalyseur est très grande, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur.

L'idée émergente sur l'influence de la concentration en catalyseur est que la radiation incidente dans le photoréacteur et le chemin optique sont fondamentaux dans la détermination de la concentration optimale en catalyseur⁵⁷ :

- si la lampe est dans le réacteur, la concentration optimale en TiO_2 est très grande (environ plusieurs grammes par litre de solution) si le chemin optique est court (plusieurs mm). Dans les autres cas, plusieurs centaines de mg sont nécessaires pour un chemin optique de quelques cm ;
- si la lampe est à l'extérieur du réacteur, mais que le chemin optique est court (1 à 2 cm), la vitesse maximale est obtenue avec une concentration en TiO_2 de 1 à 2 g/L ;

- si la lampe est à l'extérieur du réacteur, mais que le chemin optique est de plusieurs centimètres, la concentration en catalyseur appropriée est de plusieurs centaines de milligrammes par litre de solution.

Dans tous les cas, un effet d'écran se produit quand la concentration en TiO_2 est très grande. La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé (figure 12). De plus, la taille des particules a aussi une influence sur l'opacité de la solution⁵⁸.

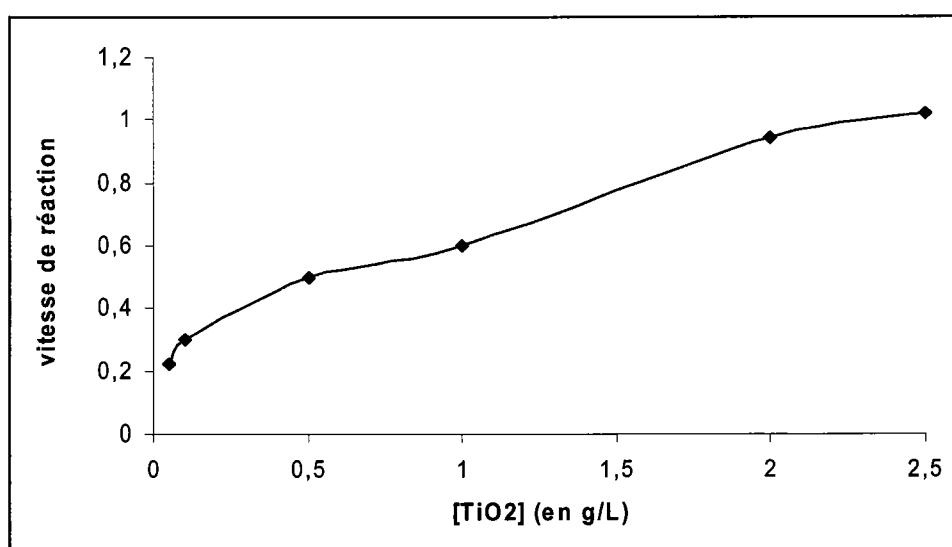


Figure 12 : Exemple d'influence de la $[\text{TiO}_2]$ sur la cinétique de photocatalyse³.

Pour bien caractériser un réacteur, il faut déterminer la quantité minimale de catalyseur pour laquelle la vitesse de réaction est la plus grande. Mais, il n'est pas nécessaire de tester une grande gamme de concentrations. Généralement, la vitesse de réaction augmente très faiblement avec la concentration en catalyseur, sauf aux faibles concentrations (inférieures à 100 mg/L) où le phénomène est plus visible. Après que la vitesse de réaction se soit stabilisée pour des concentrations plus élevées en TiO_2 , la vitesse de réaction va diminuer. Alors, il n'est pas nécessaire d'augmenter la concentration en catalyseur.

I.2.5- Influence de la concentration initiale en polluant

Pour une faible concentration en polluant, l'expression de la vitesse de photominéralisation des polluants organiques suit la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

Quatre cas sont alors possibles :

- la réaction a lieu entre deux substances adsorbées : le radical et le polluant ;
- la réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé ;
- la réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution ;
- la réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Dans tous les cas, l'expression de l'équation est similaire au modèle de L-H. Pour les études cinétiques seulement, il n'est pas possible de déterminer si le processus a lieu à la surface du catalyseur ou en solution. Bien que l'isotherme de L-H a été rapidement utilisé dans la modélisation, il est généralement admis que la constante de vitesse et son ordre sont « apparents ». Ils servent à décrire la vitesse de dégradation, et peuvent être utilisés pour optimiser un réacteur, mais ils n'ont pas de réalité physique, et ne peuvent être utilisés pour identifier les réactions de surface.

Dans le traitement des données à partir du modèle de L-H, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur⁵⁹. Dans ces conditions, deux situations extrêmes sont définies pour illustrer l'adsorption à la surface du catalyseur : (i) le substrat et l'eau sont en compétition d'adsorption sur les sites actifs du catalyseur et (ii) le réactif et le solvant sont adsorbés à la surface sans compétition sur les mêmes types de sites actifs du catalyseur.

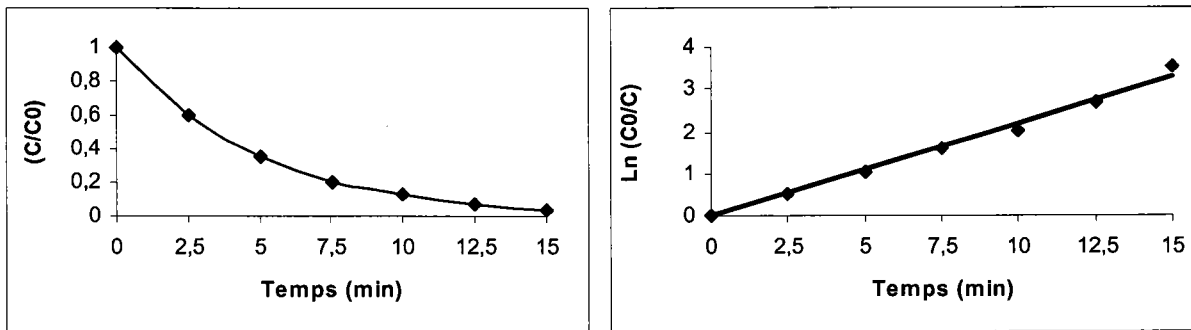


Figure 13 : Exemple de courbes types pour les cinétique de photodégradation³.

En accord avec le modèle de L-H, la vitesse de réaction (r) est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le substrat (θ_x). L'expression obtenue est la suivante :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K C}{1 + K C + K_s C_s} \quad (26)$$

$$\text{et } r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K C}{1 + K C} \quad (27)$$

- Où k_r est la constante de vitesse de la réaction ;
 K est la constante d'adsorption du réactant ;
 C est la concentration au temps t ;
 K_s est la constante d'adsorption du solvant ;
 C_s la concentration en solvant (dans l'eau $C_s \approx 55,5 \text{ M}$).

Comme $C_s \gg C$ et C_s pratiquement constante, la partie recouverte par l'eau est toujours identique. En intégrant l'équation précédente, on obtient :

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{K}{1 + K_s C_s} (C_0 - C) = \frac{k_r K}{1 + K_s C_s} t \quad (28)$$

$$\text{et } \text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = k_r K t \quad (29)$$

Quand C_0 (la concentration initiale) est très faible, l'équation peut être réduite en une équation de cinétique de premier ordre :

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) = k' t \quad (30)$$

Ainsi, si $\ln(C_0/C)$ est tracé en fonction du temps (ou de l'énergie accumulée), une droite est obtenue qui permet de déterminer la constante de vitesse apparente (figure 13). De même, aux fortes concentrations, les équations peuvent être simplifiées pour s'adapter à l'ordre zéro. L'équation devient alors $(C_0 - C) = k_r t$.

Les équations 31 et 32 sont obtenues à partir des équations 28 et 29 où la concentration est la moitié de la concentration initiale ($C/C_0 = 0,5$) :

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln}(2)(1 + K_s C_s)}{k_r K} + \frac{0,5 C_0}{k_r} \quad (31)$$

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln}(2)}{k_r K} + \frac{0,5 C_0}{k_r} \quad (32)$$

La photodécomposition conduit à des intermédiaires qui peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur. La concentration de ces intermédiaires varie en fonction de leur vitesse de minéralisation. L'équation 26 devient alors :

$$r = \frac{k_r K C}{1 + K C + \sum_{i=1}^n K_i C_i} \quad (33)$$

où i est le nombre d'intermédiaires formés durant la dégradation (le solvant est inclus dans la somme).

La détermination des vitesses de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres sur ces cinétiques sont importantes pour la conception et l'optimisation de systèmes industriels. Les constantes de vitesse de réaction de L-H sont utilisées pour comparer les vitesses de réaction sous différentes conditions expérimentales. Une fois que les constantes k_r et K ont été évaluées, la disparition du réactif peut être estimée si tous les facteurs restent constants.

Ainsi, une série de tests à différentes concentrations en substrat a été nécessaire pour démontrer que les résultats expérimentaux peuvent être ajustés avec ce modèle. La gamme de concentrations a été bien large pour permettre la linéarisation de L-H. Ainsi, il est possible de déterminer la vitesse initiale aux faibles concentrations jusqu'à la limite où la relation entre la vitesse initiale et la concentration initiale reste constante.

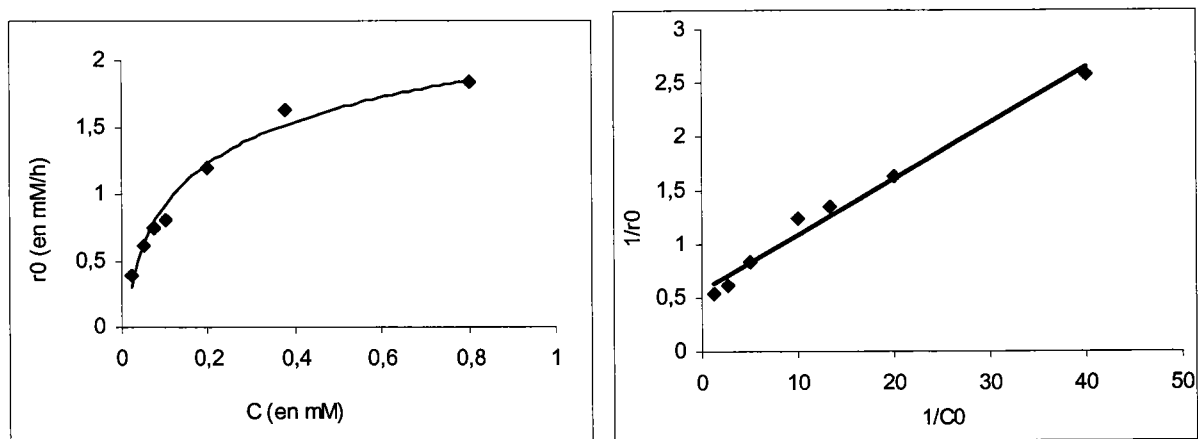


Figure 14 : Exemple de cinétique de dégradation en fonction de la concentration initiale en polluant³.

La figure 14 représente la vitesse initiale calculée en fonction de la concentration en polluant. De 0 à 0,4 mM de substrat, la vitesse initiale est croissante. Après 0,4 mM, la saturation du catalyseur se produit et la vitesse de réaction devient constante. La constante peut être calculée en utilisant le modèle de L-H.

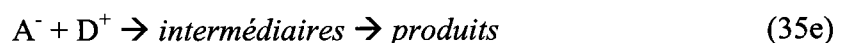
$$r_0 = \frac{k_r K C_0}{1 + K C_0} \rightarrow \frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_0} \quad (34)$$

Pour connaître k_r et K , il est nécessaire de dégrader le substrat à différentes concentrations C_0 . Si l'énergie accumulée est utilisée, l'équation 34 permet d'obtenir les constantes de la cinétique.

1.2.6- Influence du flux lumineux

Depuis 1990, l'intérêt pour les technologies solaires permettant la dépollution n'a cessé d'augmenter⁶⁰. Les premières expériences effectuées avec un réacteur parabolique, permettant la dépollution de l'eau et des fumées pour le traitement en phase gazeuse, ont évolué vers des systèmes à flux faibles. L'utilisation d'un système solaire pour le traitement de l'eau est très avantageuse car l'ordre de la vitesse de dégradation est peu influencé par l'intensité lumineuse.

Des expériences ont montré⁶¹⁻⁶³ qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité sur la vitesse de réaction diminue de l'ordre 1 vers l'ordre 0,5. Modestov⁶⁴ et coll. imputent la transition $r=f(I^1)$ à $r=f(I^{0,5})$ à un excès d'espèces photogénérées (e^- , h^+ et OH°). Ils l'ont démontré à partir des cinq équations de base qui sont :



Où A et D sont des accepteurs et donneurs d'électrons.

L'étape limitant la réaction est la réaction (35e) car elle fait intervenir la réaction entre deux molécules. On peut définir r_e la vitesse de réaction pour l'équation 35e :

$$r = r_e = k_e [A^-][D^+] \quad (36)$$

Pour un semi-conducteur de type n, comme le dioxyde de titane⁶⁵, les trous photo-induits sont moins nombreux que les électrons : $[h^+] \ll [e^-]$. Les trous sont donc les espèces actives limitantes. Ainsi :

$$r = r_e = r_d = k_d [D][h^+] \quad (37)$$

A tout instant, on a :

$$\frac{d[h^+]}{dt} = r_a - r_b - r_d = k_a - k_b [e^-][h^+] - k_d [D][h^+] \quad (38)$$

Soit :

$$[h^+] = \frac{k_a I}{k_b [e^-] + k_d [D]} \quad (39)$$

Et :

$$r = \frac{k_a k_d [D] I}{k_b [e^-] + k_d [D]} \quad (40)$$

A partir de l'équation du dessus, on peut voir que la vitesse de réaction est directement proportionnelle au flux lumineux. Pour de grands flux, la concentration instantanée en électrons et trous devient plus importante que le terme $k_d [D]$ de l'équation (40) :

$$[h^+] \approx \frac{k_a I}{k_b [e^-]} \quad (41)$$

Soit

$$[h^+]^2 \approx \frac{k_a I}{k_b} \quad (42)$$

La vitesse de réaction devient :

$$r = r_e = r_d = k_d [D] \left[\frac{k_a I}{k_b} \right]^{1/2} \quad (43)$$

On retrouve bien $I^{0,5}$ et que la vitesse de formation trou/électron est proportionnelle à la vitesse de photocatalyse. Il y a une utilisation optimale de la puissance lumineuse qui correspond à la région où r est proportionnelle à I (figure 15).

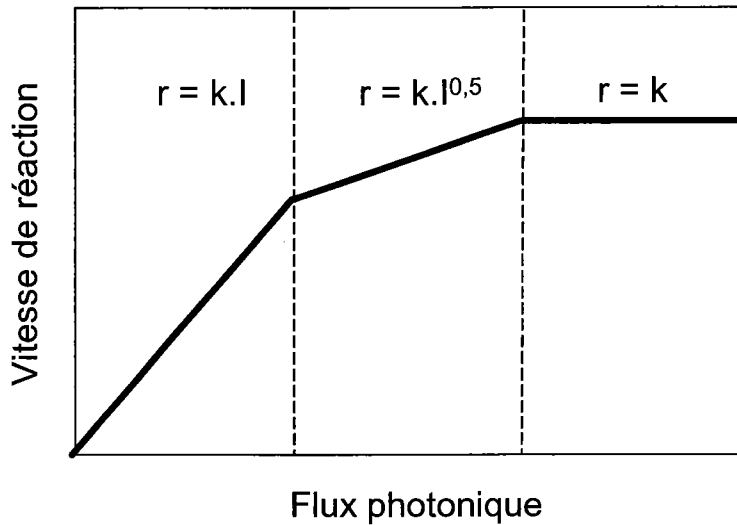


Figure 15 : Influence du flux lumineux I sur la cinétique r de photodégradation³.

Pour de grandes intensités irradiantes, la transition de $r = f(I^{0,5})$ à $r = f(I^0)$ est obtenue. A ce moment, la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse⁶⁶⁻⁶⁸. Cet effet peut être causé par le manque d'électrons pour O_2 par exemple, par des molécules organiques à proximité de la surface du TiO_2 et/ou par un excès de produit occupant les sites actifs du catalyseur.

Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans les travaux avec du catalyseur supporté, et/ou lorsque l'agitation est faible, ce qui implique une plus petite surface en contact avec la solution. L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différente suivant les conditions expérimentales du système.

1.2.7-Influence de la température

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie (E_t) est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente (E_a) soit très faible (quelques kJ/mol) pour une gamme de température de 20-80°C. Cependant, à très faible température (entre -40 et 0°C), l'activité diminue et l'énergie d'activation (E_a) devient positive. A l'inverse, à plus haute température (70-80°C)

pour différents types de réactions photocatalytiques, l'activité diminue et l'énergie d'activation (E_a) devient négative. Ce comportement peut être expliqué à partir des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood. La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique. Le paramètre θ de l'équation (7) tend vers l'unité, donc KC devient $\gg 1$. De plus, la faible température favorise également l'adsorption des produits de réaction. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80°C , proche du point d'ébullition de l'eau, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée.

D'autres conséquences industrielles peuvent être considérées. Si la température est grande, les matériaux utilisés pour les installations doivent être résistants aux chaleurs, et la concentration en oxygène dans l'eau va diminuer. En conséquence, la température optimale est généralement comprise entre $20\text{-}80^\circ\text{C}$. Cette absence d'apport de chaleur est très attractif pour le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photocatalytique.

I.2.8- Influence du rendement quantique

En photochimie, le concept appelé rendement quantique est utilisé pour évaluer les résultats obtenus et comparer différentes conditions expérimentales. Le rendement quantique (Φ) est défini par le rapport entre le nombre de molécules qui ont réagi (Δn) et la quantité de photons absorbés par le système (N_a)⁶⁹ :

$$\Phi = \frac{\Delta n}{N_a} \quad (44)$$

Le système hétérogène est constitué de TiO_2 solide, d'oxygène gazeux (bulles ou dissous) et d'une multitude de composés aqueux (anions, protons, produits intermédiaires, ...). En conclusion, la quantité de photons absorbés par le catalyseur est très difficile à déterminer expérimentalement. Pour la calculer, il faut :

- évaluer l'absorption de la lumière d'un mélange réactif très complexe qui change de composition au cours de la réaction ;

- déterminer le flux de photons qui arrive à la surface du catalyseur pour le rendre photoactif ;
- estimer la part de photons absorbés et dispersés.

Ces travaux sont très difficiles à réaliser. Il faut se souvenir qu'en catalyse hétérogène, la vitesse de réaction est principalement influencée par la quantité de catalyseur dans le système. En photocatalyse, il faut inclure le nombre de sites actifs à la surface du catalyseur. Mais le nombre de sites actifs ainsi que la surface de catalyseur irradiée sont indéterminés.

Afin de simplifier les calculs, l'irradiation du catalyseur se fait à l'aide d'une source monochromatique. La valeur de N_a obtenue permet de calculer le champ quantique estimé ϕ_e . Aucune distinction n'est faite entre les photons correspondants à chaque longueur d'onde, pourvu qu'ils aient tous le même effet à la surface du catalyseur. Cette simplification est acceptée comme valide⁷⁰. Par conséquent, les champs quantiques rapportés ont été calculés sur une faible gamme de longueurs d'ondes et sont rapportés à tout le spectre solaire.

La photo-conversion du phénol a été choisie comme polluant standard et le TiO_2 DEGUSSA P25 comme photocatalyseur standard. Le choix du phénol a été dicté par le fait que cette structure moléculaire est présente dans presque tous les polluants organiques, et qu'il est essentiellement dégradé par oxydation et non par réduction. On peut alors introduire l'efficacité photonique relative (ζ_r) par la relation suivante⁷¹ :

$$\zeta_r = \frac{\text{vitesse disparition du polluant}}{\text{vitesse disparition du phénol}} \quad (45)$$

A partir de la vitesse de réaction, pour les substances tests et le phénol, obtenue sous des conditions expérimentales identiques, il n'est pas possible de mesurer le flux photonique réellement efficace. L'utilisation de l'efficacité photonique relative permet des comparaisons d'efficacité pour différents procédés réalisés au laboratoire et dans les installations semi-industrielles. L'efficacité photonique relative est indépendante des paramètres photocatalytiques fondamentaux (intensité lumineuse, géométrie du réacteur et concentration en TiO_2). Cependant, elle dépend de la concentration initiale du polluant et de la température.

Dans tous les cas, en se basant sur la cinétique de dégradation, l'efficacité photonique relative illustre seulement un aspect de la photodégradation et est utilisée pour comparer différents systèmes photocatalytiques pour le traitement de l'eau.

I.2.9- Influence d'ions en solution

La présence d'ions métalliques est courante dans les eaux naturelles et dans les rejets industriels. Ces ions affectent sensiblement la vitesse et l'efficacité des réactions photocatalytiques. Ainsi, la variation de la vitesse de photodégradation a été observée pour les hydrocarbures aromatiques, les acides benzoïques, les composés phénoliques, et d'autres composés organiques en présence d'ions métalliques, essentiellement Cu^{2+} , Fe^{3+} et Ag^+ ⁷².

Sykora⁷³ et coll. ont montré que l'influence des ions est fortement dépendante du type et de la concentration de l'ion considéré. La variation de la vitesse de photodégradation par ajout d'ions métalliques peut être attribuée, dans un premier temps, à la faculté que possède cet ion à capturer les électrons formés à la surface du catalyseur, réduisant ainsi la recombinaison trou/électron. La vitesse d'annihilation trou/électron étant réduite, la quantité de radicaux hydroxyles à la surface du TiO_2 en est augmentée.

Un des paramètres les plus importants qui affecte l'efficacité du processus photochimique est le potentiel rédox standard du couple $\text{TiO}_2/\text{M}^{n+}$ car peu d'espèces avec un potentiel réducteur sont plus positives que la bande de conduction et peuvent être photoréduites (figure 16)⁷⁴.

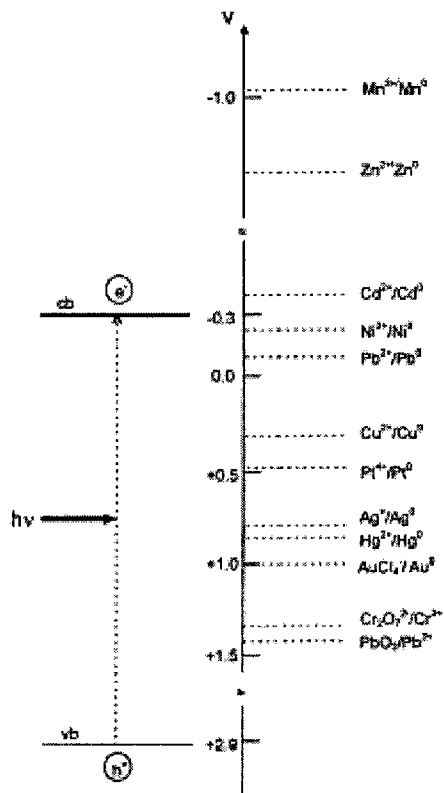
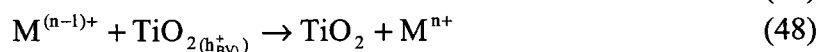


Figure 16 : Potentiel rédox standard du TiO₂.

Les cations métalliques sont capables d'augmenter la vitesse d'oxydation photocatalytique en participant également à des réactions homogènes de type Fenton qui produisent également des radicaux hydroxyles (OH[•])⁷⁵. L'ion métallique peut réagir en l'absence de peroxyde d'hydrogène, mais la vitesse d'oxydation peut augmenter encore plus par l'ajout de H₂O₂ (équation 61) :



Si l'ion métallique est déposé à la surface du semi-conducteur, les réactions de type Fenton n'ont pas lieu. Il a été montré que les réactions de Fenton peuvent être réalisées en présence de lumière, on parle alors de réaction de photo-Fenton⁷⁶. Dans les réactions classiques de Fenton, la forme réduite de l'ion est consommée, et la réaction s'arrête progressivement. L'avantage du système photo-Fenton est la régénération de la forme réduite par oxydation photocatalytique :



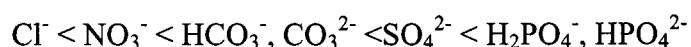
L'ion le plus utilisé pour les réactions de photo-Fenton est Fe³⁺.

L'effet de différents cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) sur la dégradation photocatalytique du phénol a été étudié entre autres par Brezova⁴¹ et coll.. Ils ont montré que la vitesse de dégradation est fortement dépendante du potentiel réducteur du cation mais peu de la concentration en ions. Les ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} ne montrent aucune influence sur la cinétique de photodégradation du phénol. Les ions Mn^{2+} , Co^{2+} et Cu^{2+} ralentissent la dégradation du phénol. La présence d'ions Cr^{3+} arrête totalement la réaction de dégradation. L'effet des ions Mn^{2+} et Co^{2+} est expliqué par un transfert d'électrons entre la surface du catalyseur et les ions. Cela entraîne une diminution de production de radicaux OH° et une adsorption compétitive des ions avec le phénol. L'effet des ions Cr^{3+} est attribué au fait que les cations créent des sites accepteurs/donneurs d'électrons jouant le rôle de centre de recombinaison.

Cependant, Sykora⁷³ et coll. ont montré que l'influence des ions est fortement dépendante de la concentration en ion considéré. Ainsi, la photodégradation du phénol par TiO_2 en suspension est accélérée par la présence d'ions Cu^{2+} jusqu'à une concentration de 1 mmole, au-delà, la cinétique de dégradation est fortement diminuée⁷⁷.

L'effet néfaste d'une grande concentration en ions peut s'expliquer par l'oxydation par les radicaux hydroxyles de l'ion métallique réduit (équation 61). D'autres effets peuvent être cités ; ainsi Sclafani⁷⁸ et coll. ont étudié l'effet d'une grande concentration en ions Fe^{3+} sur la cinétique de photodégradation du toluène. Ils ont montré que les ions absorbent les radiations U.V. nécessaires au photocatalyseur. De plus, les ions métalliques précipitent sous forme d'hydroxyde selon le pH et la solution devient de plus en plus opaque au rayonnement⁷⁹.

Chen⁸⁰ et coll. ont étudié l'effet d'inhibition, par des ions inorganiques, de l'adsorption de dichlororéthane (DCE) à la surface du TiO_2 . Ils ont montré que les ions sont en compétition d'adsorption avec le DCE et que les constantes de cinétique d'adsorption varient avec une faible quantité d'ions en solution. Les cinétiques d'adsorption dépendent du transfert de masse du DCE. En effet, le transfert de masse des ions est beaucoup plus rapide. Ils ont classé l'influence de certains ions suivant leur affinité avec la surface du TiO_2 :



L'ordre de ces ions est identique pour leur influence sur la cinétique de photodégradation du DCE. Il n'y a qu'une inversion des ions Cl^- et NO_3^- .

I.2.10- Influence de la cristallinité du catalyseur

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. Cela dépend fortement du mode de préparation du TiO_2 et des conditions expérimentales⁸¹. Il est possible de comparer la photoactivité de différentes poudres et d'essayer de comprendre pourquoi des catalyseurs, apparemment identiques, présentent des activités photocatalytiques différentes.

La différence de photoactivité entre l'anatase et le rutile est difficile à expliquer. Il a été montré que les vitesses de recombinaison trou/électron sont significativement différentes entre l'anatase et le rutile (la vitesse est beaucoup plus grande pour le rutile⁸²). Ce paramètre joue un rôle néfaste sur la vitesse de photodégradation des polluants car elle limite la formation des radicaux hydroxyles nécessaires aux réactions.

Les facteurs électroniques ne sont pas suffisants pour expliquer la différence de photoréactivité entre les deux phases, et plusieurs paramètres physico-chimiques peuvent être considérés :

- la surface hydroxylée du catalyseur est le paramètre le plus important⁸³ car les groupements hydroxyles sont essentiels dans le mécanisme de photodégradation. La présence de groupements hydroxyles à la surface du TiO_2 favorise l'adsorption de O_2 qui est réductible par capture d'électrons photoproduits. Par exemple, la faible réactivité photocatalytique des échantillons préparés à haute température (nécessaire pour la formation du rutile) peut être expliquée par une déshydratation irréversible de la surface du catalyseur, diminuant la production de radicaux OH° ;
- la taille des particules est un autre paramètre important. En effet, des petites particules présentent une meilleure dispersion dans la phase aqueuse et favorisent donc les interactions photons/catalyseur/polluants à dégrader. Elles permettent également une meilleure dispersion des photons dans la solution à traiter ;
- la surface spécifique du catalyseur : elle est proportionnelle à la taille des particules et joue un rôle important dans les interactions catalyseur/polluants. Il a été montré que plus la surface spécifique est grande, plus les polluants peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur et peuvent réagir rapidement avec

les radicaux hydroxyles formés à la surface du TiO_2 ⁸⁴. Plus la température du traitement thermique est longue, plus la surface spécifique du catalyseur devient faible à cause d'une déshydratation de la surface.

Les échantillons de TiO_2 préparés à partir de TiCl_3 ou de TiCl_4 par précipitation du précurseur en milieu aqueux avec de l'ammoniaque ou de la soude, présentent des activités catalytiques totalement différentes pour la photodégradation de phénol⁸¹.

Les échantillons dérivés de TiCl_3 sont obtenus principalement dans la phase anatase après un traitement thermique compris entre 873-923 K pendant 3 à 192 heures. Ils ont tous une activité photocatalytique mais à des degrés différents. La phase rutile peut être obtenue après un traitement thermique plus long ou par une augmentation de la température à 1073 K.

Les échantillons dérivés de TiCl_4 montrent une quantité significative de rutile après un traitement thermique à l'air entre 673-823 K pendant 3 à 24 heures. Pour une température supérieure à 873 K et/ou par une durée du traitement thermique plus longue, la phase rutile devient unique ou dominante. Cependant, en dehors d'une différence structurale due à des préparations différentes, les échantillons d'anatase obtenus à partir de TiCl_4 sont plus photoactifs que ceux obtenus à partir de TiCl_3 ⁸¹.

De plus, les échantillons obtenus à partir de TiCl_4 (constitués majoritairement de rutile) sont plus photoactifs quand le traitement thermique n'excède pas 973 K pendant 3 heures. Alors qu'après un traitement thermique des échantillons préparés à partir de TiCl_3 , ceux-ci forment une phase rutile très peu active.

Pour résumer les différents points :

- des différences de photoactivité sont mises en évidence pour un même semi-conducteur (TiO_2), pour la phase rutile et anatase quand les méthodes de préparations sont différentes ;
- la phase rutile obtenue à partir de TiCl_4 est photoactive quand elle est obtenue à une température inférieure à 973 K et inactive quand la température est supérieure à 973 K ;
- la phase rutile est obtenue à partir de TiCl_3 seulement pour une température de 1073 K ou après un long traitement thermique entre 923-973 K. Cette phase ne

présente pas de caractère photoactif mais quand elle est mélangée à de l'anatase (obtenu par la même méthode mais à une température plus faible) la photoactivité est plus grande que celle des échantillons préparés à partir de TiCl_4 .

I.2.11- Catalyseur supporté

Pour une purification de l'eau ou des gaz, le photocatalyseur (TiO_2) peut être utilisé en suspension ou supporté⁸⁵. Dans ce dernier cas, le catalyseur est déposé sur une plaque de verre, de fibre de verre ou d'autres types de supports comme par exemple des tubes,

L'utilisation de catalyseur supporté dans l'oxydation photochimique apporte un avantage majeur pour la séparation des particules catalytiques de l'eau traitée. Différents réacteurs à catalyseur supporté ont été suggérés, et le seul problème majeur est de bien fixer le film de catalyseur sur le support approprié.

Généralement, l'activité des différents catalyseurs est comparée à la vitesse d'oxydation par unité de masse de photocatalyseur. Le TiO_2 DEGUSSA P25 est utilisé comme standard de comparaison en suspension.

Une description plus détaillée de l'utilisation de catalyseur supporté est présentée au chapitre III.

I.2.12- Conclusion

La photocatalyse hétérogène par le TiO_2 est influencée par un grand nombre de facteurs. Ainsi, pour obtenir une bonne activité photocatalytique il est nécessaire de travailler dans les conditions suivantes :

- en présence d'accepteurs d'électrons tels que O_2 ou H_2O_2 pour diminuer la recombinaison trou/électron et former des radicaux très oxydants. La recombinaison des charges est également diminuée en présence d'ions métalliques en solution ;

- être en milieu acide ou basique pour que le TiO_2 ait une charge de surface (en fonction du polluant à détruire). Cette charge permet d'augmenter mais aussi de diminuer l'adsorption des polluants sur le catalyseur ;
- la concentration en catalyseur doit être suffisante pour adsorber un maximum de polluant mais ne doit pas être en excès pour limiter l'opacité de la solution au rayonnement ;
- il n'est pas nécessaire de travailler avec une source lumineuse très puissante car le processus est limité par le transfert de masse à la surface du catalyseur. Toutefois, il est impératif d'avoir le rendement quantique le plus élevé possible ;
- la température n'affecte que très peu la cinétique de dégradation, une température ambiante permet des économies d'énergie ;
- enfin, il est préférable d'utiliser un catalyseur supporté pour éviter l'étape de filtration à la fin du traitement photocatalytique.

I.3- Les réacteurs photochimiques et les sources lumineuses

I.3.1- Les réacteurs photochimiques

a- Réacteurs de laboratoire

Pour les photoréacteurs, la géométrie et les relations spatiales entre le réacteur et la source lumineuse sont très importantes. La configuration géométrique du photoréacteur est déterminée pour que la source lumineuse irradie l'échantillon dans des conditions optimales⁸⁶.

L'irradiation peut être normale ou parallèle à la surface du réacteur. En sélectionnant une configuration géométrique, il est nécessaire de déterminer le chemin optique de la lumière qui est obtenu dans le réacteur car c'est un des facteurs les plus importants affectant l'absorption lumineuse par le mélange réactionnel.

Les formes les plus courantes des photoréacteurs sont les suivantes :

- les photoréacteurs à immersion : ce sont les réacteurs les plus simples utilisés dans la majorité des laboratoires et des pilotes industriels. Il s'agit d'un réservoir agité dans lequel les particules solides de catalyseur sont en suspension dans l'eau. Une ou plusieurs lampes sont immergées dans la

suspension (figure 17). Ce système a l'avantage de pouvoir travailler en continu. De plus, cette configuration géométrique est très simple à mettre en place et permet d'obtenir une efficacité photonique très grande. L'inconvénient majeur est qu'il est possible de former un film de particules très fines à la surface de la lampe ce qui augmente la dispersion de la radiation lumineuse.

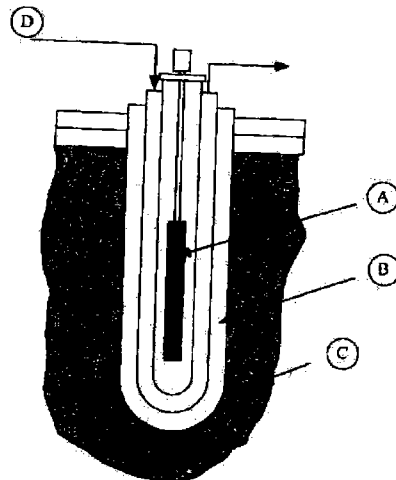


Figure 17 : Photoréacteur à immersion ; A) lampe U.V., B) isolation thermique, C) milieu réactionnel, D) eau de refroidissement.

- les photoréacteurs annulaires : la zone de réaction est délimitée par deux cylindres coaxiaux. La lampe est placée dans l'axe de symétrie. Ce système permet de travailler en continu et discontinu. Pratiquement tous les photons émis par la lampe peuvent agir dans le milieu réactionnel. Si l'épaisseur de la solution est faible, il est possible d'ajouter un miroir autour du réacteur afin d'augmenter la quantité de photons dans le milieu réactionnel (figure 18) ;
- les photoréacteurs multi-lampes : le réacteur est cylindrique, entouré de plusieurs lampes. Cette géométrie est souvent utilisée lorsque les lampes sont fluorescentes car elles ont une puissance très faible. Généralement, les surfaces réfléchissantes sont paraboliques et les lampes sont placées au centre (figure 19) ;
- les photoréacteurs elliptiques : le réacteur cylindrique et la lampe sont placés au centre d'un cylindre réfléchissant elliptique. Dans cette géométrie, la

majeure partie des photons arrive sur le réacteur après réflexion sur la surface réfléchissante. Il a été montré que l'énergie n'est pas uniforme dans le photoréacteur, et que l'intensité dépend des paramètres de l'ellipse (figure 20).

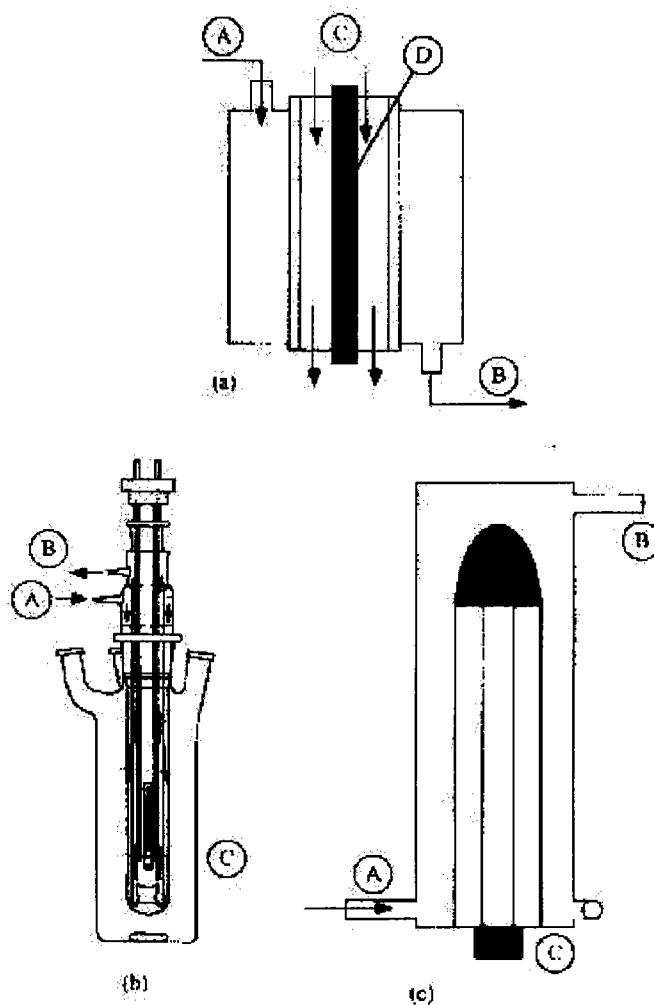


Figure 18 : Photoréacteurs annulaires. (a) photoréacteur annulaire à débit constant : A) arrivée des réactants, B) sortie des produits, C) liquide de refroidissement, D) lampe. (b) photoréacteur annulaire : A) entrée de l'eau de refroidissement, B) sortie de l'eau de refroidissement, C) lampe. (c) photoréacteur annulaire à lit fluidisé : A) arrivée des réactants tangents à la lampe, B) sortie de l'eau de refroidissement, C) lampe.

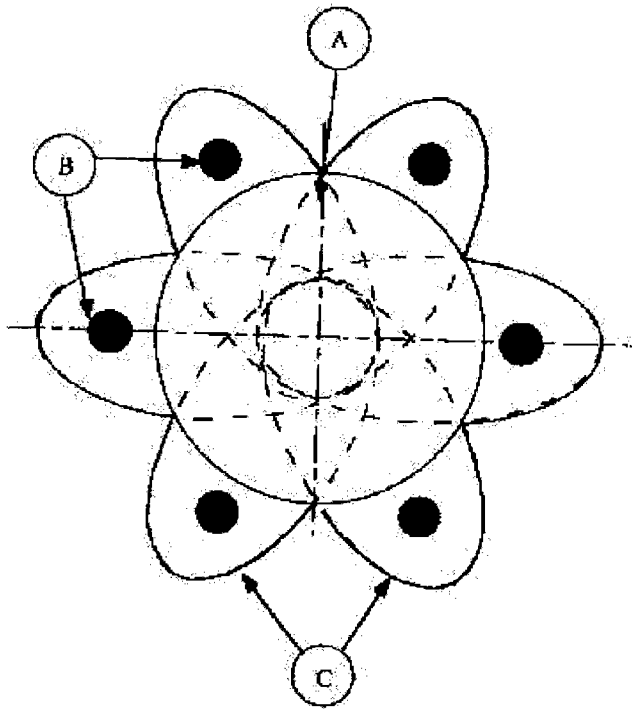


Figure 19 : Photoréacteur multi lampes : A) réacteur tubulaire, B) lampes, C) réflecteurs paraboliques.

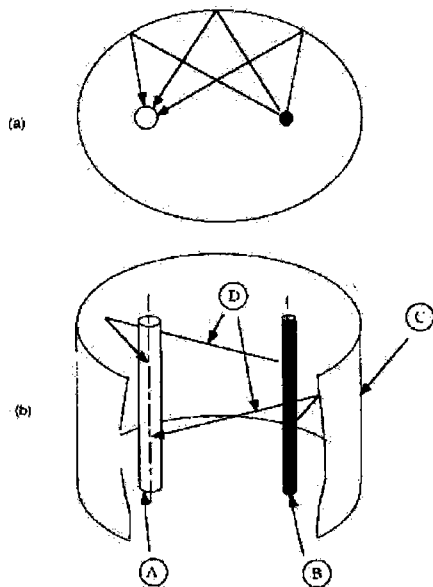


Figure 20 : Photoréacteur elliptique. (a) vue du dessus. (b) vue en perspective, A) réacteur cylindrique, B) lampe, C) réflecteurs elliptiques, D) propagation des photons.

- les photoréacteurs à film de catalyseur : le réacteur cylindrique est constitué d'un film mince de catalyseur dans la paroi interne où circule la solution. La lampe est placée au centre du réacteur (figure 21).

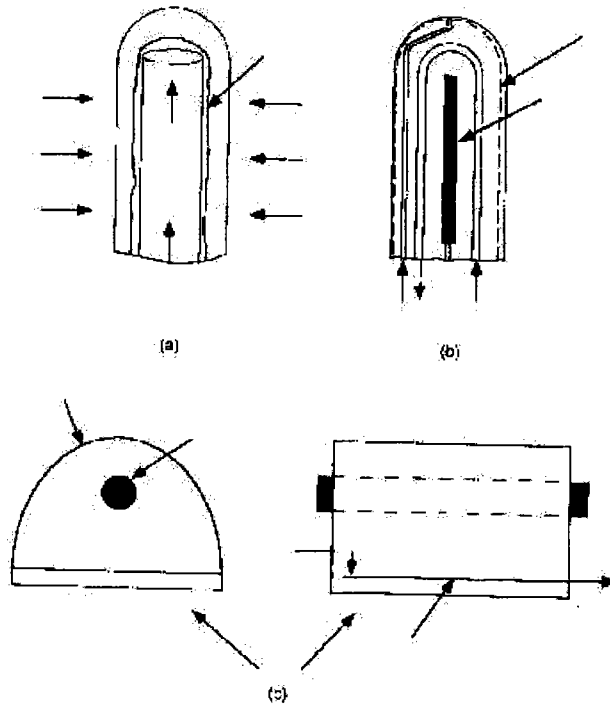


Figure 21 : Photoréacteur à film de catalyseur. (a) photoréacteur à irradiation extérieure (positive). (b) photoréacteur à irradiation intérieure (négative). (c) photoréacteur à film mince.

- les photoréacteurs à plaques : le réacteur est constitué de deux plaques parallèles, l'entrée et la sortie de la solution se font perpendiculairement au sens de déplacement du liquide. L'irradiation lumineuse se fait face aux plaques (figure 22).

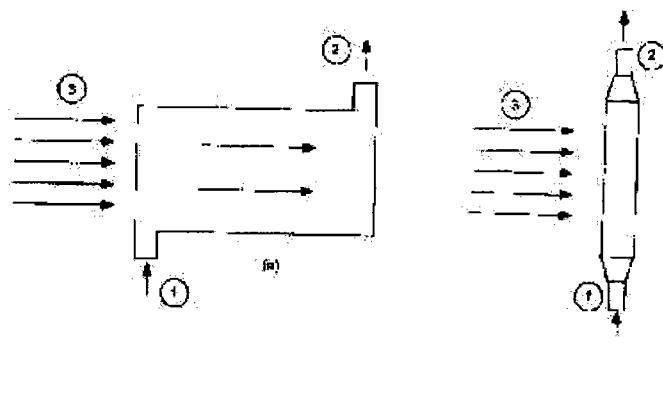


Figure 22 : Photoréacteur à plaques. (a) vue de face. (b) vue de côté, 1) entrée de la solution, 2) sortie de la solution, 3) irradiation lumineuse

b- Réacteurs semi-industriels

Les différents collecteurs solaires ont été classés suivant le niveau de concentration de photons obtenu à l'intérieur. Le rapport de concentration peut être défini entre le rapport de l'aire d'ouverture du collecteur qui absorbe les rayons solaires et l'aire totale du réacteur. L'aire d'ouverture est l'aire interceptant les radiations et l'aire absorbante, l'aire recevant les radiations solaires concentrées.

Trois catégories sont ainsi définies :

- faible concentration photonique ou faible température : jusqu'à 150°C ;
- moyenne concentration photonique ou température moyenne : entre 150 et 400°C ;
- forte concentration photonique ou forte température : au-delà de 400°C.

Les collecteurs faible concentration photoniques sont statiques (figure 23). Généralement, ce sont des plaques plates orientées vers le soleil suivant la localisation géographique. L'avantage d'un tel système est son faible coût pour la mise en place.

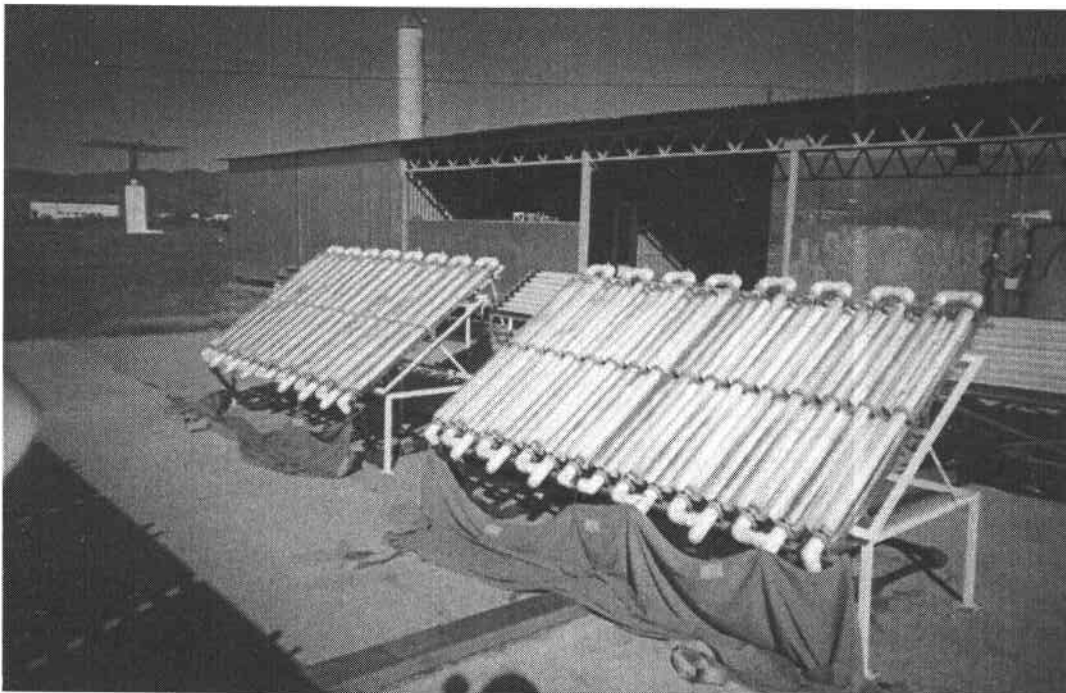


Figure 23 : Collecteur faible concentration photonique.

Pour les collecteurs moyenne concentration (figure 24), le rapport de concentration est compris entre 5 et 50. De plus, ils nécessitent un système qui suit le soleil durant la journée. Les collecteurs paraboliques et les collecteurs holographiques (collecteurs de Fresnel) font partie de cette catégorie. Le premier a une surface de réflexion parabolique qui concentre les rayons solaires dans un tube au centre de la parabole. Le collecteur de Fresnel consiste à dévier les radiations solaires par des surfaces réfléchissantes (similaires à des lentilles de Fresnel).

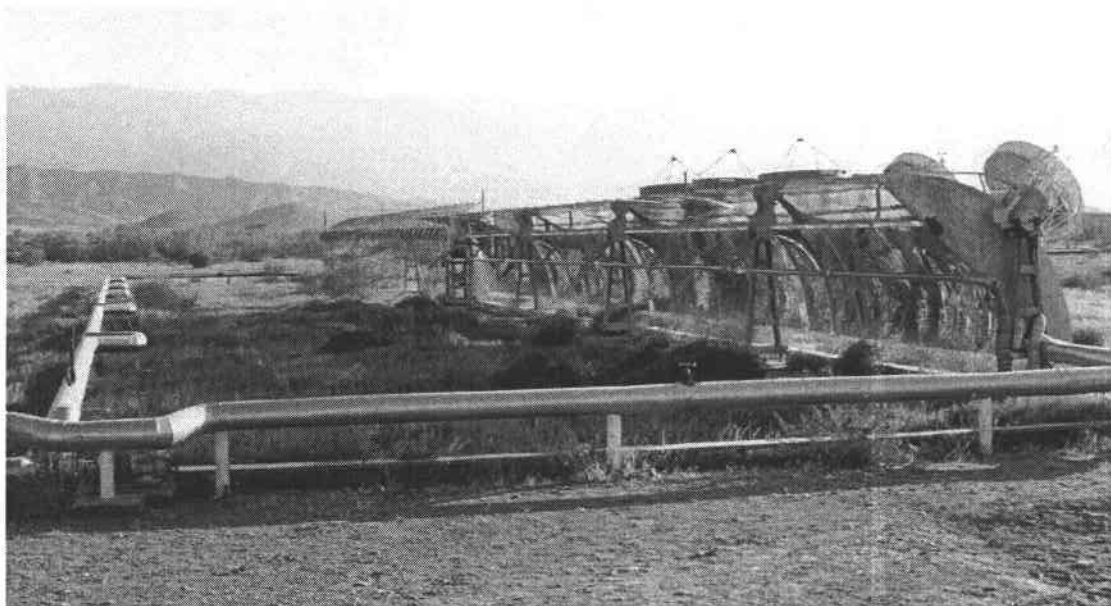


Figure 24 : Collecteur moyenne concentration photonique.

Les collecteurs forte concentration (figure 25) ont un point focal à l'intérieur d'une ligne focale et sont placés sur une parabole suivant le soleil. Le rapport de concentration est compris entre 100 et 10000 et une très grande précision optique est nécessaire. Cette catégorie inclut les fours solaires.

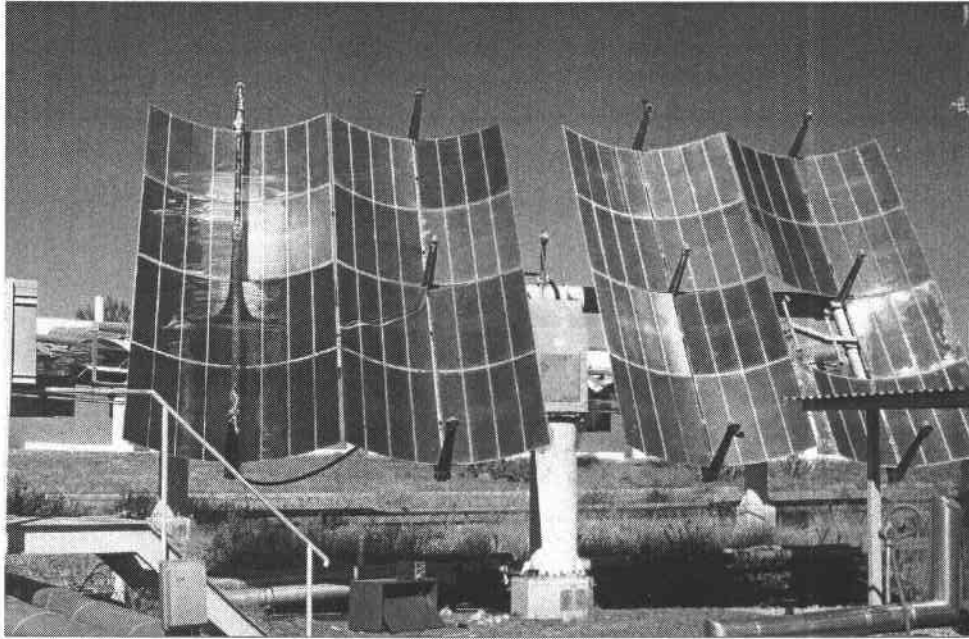


Figure 25 : Collecteur à forte concentration photonique

I.3.2- Les sources lumineuses

a- Irradiation solaire

Le soleil est un énorme réacteur qui envoie en moyenne à la surface de la Terre $1,5 \cdot 10^{18}$ kWh par an, ce qui représente approximativement 28000 fois la consommation mondiale annuelle. Les radiations hors de l'atmosphère ont une longueur d'onde comprise entre 200 et 50 000 nm qui est réduite entre 300 et 3000 nm lorsqu'elles atteignent la surface, à cause de l'absorption par les différents composés atmosphériques (ozone, oxygène, dioxyde de carbone, ...). Les radiations qui atteignent la terre sans être absorbées ou dispersées sont appelées radiations directes. Les radiations qui atteignent la terre en étant dispersées sont appelées radiations diffuses, et la somme des deux représente la radiation globale.

La figure 26 représente les différents domaines de rayonnement classés suivant les longueurs d'onde.

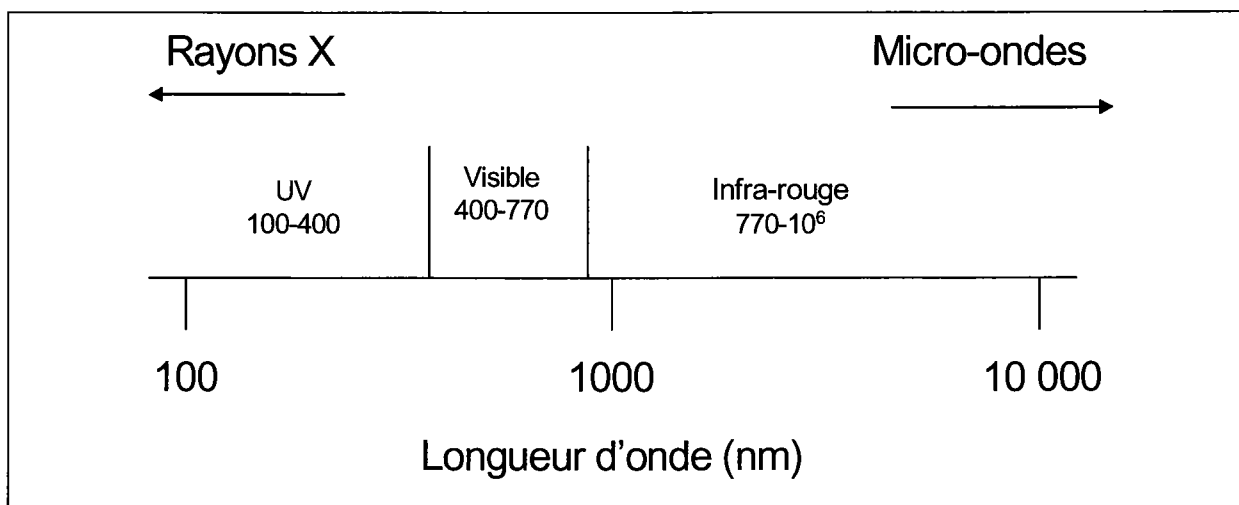


Figure 26 : Domaines de rayonnement classés par longueur d'onde.

Comme nous l'avons déjà montré, la photocatalyse hétérogène repose sur l'irradiation d'un semi-conducteur par un rayonnement U.V.. Le rayonnement U.V. possède plus de propriétés quantiques que le rayonnement visible ou infra-rouge. La lumière ultra-violette est généralement scindée en 3 parties suivant les effets qu'elle produit.

La région UV-A (315-400 nm), qui est le type de rayonnement le moins nuisible. On l'appelle souvent lumière noire, elle est utilisée pour exciter des matériaux fluorescents pour émettre une lumière visible, qui apparaît dans le noir.

La région UV-B (280-315 nm) est typiquement la plus destructrice, parce que l'énergie du rayonnement est suffisante pour créer des dommages aux tissus biologiques. Ce domaine de rayonnement est connu pour provoquer des cancers. Il peut être complètement absorbé par l'atmosphère.

La région UV-C (100-280 nm) est complètement absorbée par l'air. Quand les photons UV-C entrent en collision avec de l'oxygène de l'air, le transfert d'énergie est suffisant pour former de l'ozone. Les lampes UV-C sont utilisées pour le traitement de l'eau car le rayonnement permet de tuer les bactéries.

b- Irradiation artificielle

La source de lumière est un facteur très important dans l'élaboration de réacteurs photochimiques. Différentes lampes permettent la production des radiations pour différents domaines de longueur d'onde. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus.

Il y a quatre types de sources de radiation⁸⁷ :

- les lampes à arc : l'émission est obtenue par un gaz activé par collisions avec des électrons accélérés par une décharge électrique. Le gaz activé est en général du mercure et/ou du xénon ;
- les lampes fluorescentes : l'émission est obtenue par l'excitation de substances fluorescentes, déposées dans un cylindre, par décharge électrique réalisée dans le gaz à l'intérieur du cylindre. Généralement, ces lampes émettent dans la région visible, mais certaines lampes aux actinides ont une émission dans le proche U.V. Il est évident que le spectre d'émission dépend de la nature de la substance fluorescente utilisée. La puissance de ces lampes est relativement faible, environ 150 W ;
- les lampes incandescentes : l'émission est obtenue par chauffage à très haute température d'un filament, de nature variable, par circulation d'un courant électrique ;
- les lasers : ils sont fréquemment utilisés en photochimie et dans bien d'autres domaines. Ils produisent des radiations cohérentes et de très fortes intensités.

En photocatalyse, les lampes à arc ainsi que les lampes fluorescentes^{88,89} sont fréquemment utilisées pour différentes raisons : en utilisant le mercure ou le xénon, le spectre d'émission est très proche du spectre solaire. De plus, ces lampes émettent peu de chaleur par rapport aux autres lampes (incandescence et laser).

Références bibliographiques

- [1] World Resources Institute 1994-95, *New York/Oxford*, (1994).
- [2] BAUER R., WALDNER G., MALATO S., The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments, *Catalysis Today*, 53, 131-144, (1999).
- [3] MALATO S. Solar detoxification, chapitre 4, *Edition de l'UNESCO*, (2002).
- [4] CORNISH B., LAWTON L.A., ROBERTSON P., Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using TiO₂, *Applied Catalysis B : Environmental* 25, 59-67, (2000).
- [5] MULLER T. S., Z. SUN Z., KUMAR G., ITOH K., MURABAYASHI M., The combinaison of photocatalysis and ozonolysis as a new approach for cleaning 2,4-dichlorophenoxyaceticacid polluted water, *Chemosphere*, 36(9), 2043-2055, (1998).
- [6] GUILLARD C., Photocatalytic degradation of butanoic acid. Influence of its ionisation state on the degradation pathway. Comparison with O₃/UV process, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 135 (1), 65-75, (2000).
- [7] ARSLAN I., BALCIOGLU I. A., BAHNEMANN D. W., Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/ UV-A and TiO₂/UV-A processes, *Dyes and Pigments*, 47, 207-218, (2000).
- [8] BONNEFONT-ROUSSELOT D., Oxydation des lipoprotéines et mécanisme d'action des anti-oxydants : apport de la radiolyse gamma, *Annales de Biologie Clinique*, 57(4), 409-416, (1999).

- [9] SPINKS J.W.T., WOODS R.J. An introduction to radiation biology. *Third Edition. John Wiley & Sons, Inc, New York*, (1990=).
- [10] VON SONNTAG C. The chemical basis of radiation biology. *Taylor et Francis*, London, (1987).
- [11] FITCHETT M, GILBERT B.S., WILISON R.L. Fragmentation reactions of radicals formed from sugar phosphates and the hydroxyl radical : an investigation by electron spin resonance spectroscopy and pulse radiolysis. *J Chem Soc Perkin Transactions*, 2, 673-89, (1988).
- [12] STADTMAN E.R., Oxidation of free amino acids and amino acid residues in proteins by radiolysis and by metal-catalyzed reactions. *Annu Rev Biochem*, 62, 797-821, (1993).
- [13] O'NEILL P, FIELDEN E.M., Primary free radical processes in DNA. *Advances in radiation biology*, vol. 17, 53-120. *Academic Press, New York*, (1993).
- [14] WALLACE S., Enzymatic processing of radiation-induced free radical damage in DNA. *Radiat Res*, 150, 60-79, (1998).
- [15] HARADA H., Isolation of hydrogen from water and/or artificial seawater by sonophotocatalysis using alternating irradiation method, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 303-307, (2001).
- [16] RAGAINI V. SELLI E., BIANCHI C. L., PIROLA C., Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water : kinetic and energetic comparison with other techniques, *Ultrasonics Sonochemistry*, 8, 251-258, (2001).
- [17] BOCKELMANN D., LINDNER M., BAHNEMANN D., From nano-sized particles to commercial products : the search for novel photocatalysts, *Fine particles Science and Technology*, 675-689, (1996).
- [18] HORIKOSHI S. SERPONE N., YOSHIZAWA S., KNOWLAND J., HIDAKA H., Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 120, 63-74, (1999).

- [19] MATTHEWS R., Photocatalysis in water purification : possibilities, problems and prospects, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier Science Publishers, (1993).
- [20] OHTANI B., Organic syntheses by semiconductor photocatalytic reaction, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 3, 531-539, (1994).
- [21] MATATOV-MEYTAL Y., SHEINTUCH M., Catalytic abatement of water pollutants, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 309-326, (1998).
- [22] P. SUPPAN, *Chemistry and Light*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 5, (1994).
- [23] TORCK B., Catalyse acido-basique, *Technique de l'ingénieur*, J 1200.
- [24] LE ROUX H., GLASSER L., Transferable potentials for Ti-O system, *Journal of Materials Chemistry*, 7(5), 843-851, (1997).
- [25] BURSILL L. A., HYDE B. G., *Prod. Solid Chem.*, 7, 177, (1972).
- [26] GOODENOUGH J. B., *Physical Review*, 117, 1442, (1960).
- [27] ANDERSON S., WADSLEY A. D., *Nature (London)*, 211, 581, (1966).
- [28] CROMER D. T., HERRINGTON K., *Journal of American Chemical Society*, 77, 4708, (1955).
- [29] MEAGHER E. P., LAGER G. A., *Can. Miner.*, 17, 77, (1979).
- [30] FUJISHIMA A., HONDA K., *Nature*, 238, 37, (1972).
- [31] MILLS A., LE HUNTE S., An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 108, 1-35, (1997).

- [32] BLAKE D. M., MANESS P. C., HUANG Z., JACOBY W. A., application of the photocatalytic chemistry of TiO₂ to disinfection and the killing of cancer cells, *Separation and Purification Methods*, 28 (1), 1-50, (1999).
- [33] RAJESHWAR K., Photoelectrochemistry and the environment; *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (12), 1067-1082, (1995).
- [34] AMETA S. C., AMETA R., VARDIA J., ALI Z., Photocatalysis : a frontier of photochemistry, *Journal of India Chemistry Society*, 76, 281-287, (1999).
- [35] YAMAZAKI S., MATSUNAGA S., HORI K, Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets, *Water Research*, 35(4) 1022-1028, (2001).
- [36] TANAKA K., CAPULE M., HISANAGA T., Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action, *Chemical Physics Letters*, 187(1,2), 73-76, (1991).
- [37] RASAI AH J., HUBBARD J., RUBIN R., LEE S. H., Kinetics of bimolecular recombination processes with trapping, *Journal of Physical Chemistry*, 94, 652-662, (1990).
- [38] YUKSEL I., Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of TiO₂ : an initial kinetic investigation of CO₂ photogeneration, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 96, 175-180, (1996).
- [39] ROTHENBERGER G., MOSER J., GRATZEL M., SERPONE N., SHARMA D. K., Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles, *Journal of American Chemical Society*, 107, 8054-8059, (1985).
- [40] J. CUNNINGHAM, P. SEDLAK, Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO₂ sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 77, 255-263, (1994).

- [41] V. BREZOVA, A. BLAZKOVA, Phenol decomposition using M^{n+}/TiO_2 photocatalysts supported by the sol-gel technic on glass fibers, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 109, 177-183, (1997).
- [42] HACHEM C., BOCQUILLON F., ZAHRAA O., BOUCHY M., Decolorization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process, *Dyes and Pigments*, 49, 117-125, (2001).
- [43] WANG R., HASHIMOTO K., FUJISHIMA A., Photogeneration of highly amphiphilic TiO_2 surfaces, *Advanced Materials*, 2, 135-138, (1998).
- [44] <http://www.toto.co.jp>
- [45] SCHIAVELLO M., AUGUGLIARO V., LODDO V., PALMISANO L., Quantum yield of heterogeneous photocatalytic systems : further application of an experimental method for determining the absorbed photon flow, *Research Chemical Intermed.*, 25(2), 213-227, (1999).
- [46] AUGUGLIARO V., LODDO V., MARCI G., PALMISANO L., Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous TiO_2 suspensions, *Journal of Catalysis*, 166, 272-283, (1997).
- [47] TOMIN C., The pesticide manual, a world compendium. 10th ed. *British Crop Protection Council and Royal Society of Chemistry, Croydon, UK*, (1994).
- [48] POULIOS I., KOSITZI M., KOURAS A., Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 115, 175-183, (1998).
- [49] HENDERSON M. A., EPLING W. S., PERKINS C. L., PEDEN C. H., DIEBOLD U., Interaction of molecular oxygen with the vacuum-annealed TiO_2 (110) surface : molecular and dissociative channels, *Journal of Physical Chemistry*, 103, 5328-5337, (1999).
- [50] KONOVALOVA T., KISPERS L., KONOVALOV V., Surface modification of TiO_2 nanoparticles with carotenoids. EPR study, *Journal of Physical Chemistry*, 103, 4672-4677, (1999).

- [51] BAUDIN I., LAINE J. M., DIONYSIOU D. D., SUIDAN M. T., Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water, *Applied Catalysis B : Environmental*, 26, 153-171, (2000).
- [52] TAMURA H., KATAYAMA N., FURUICHI R., Modeling of ion-exchange reactions on metal oxides with frumkin isotherm (1), *Environmental Science & Technology*, 30(4), 1198-1204, (1996).
- [53] KORMANN C., BAHNEMANN D., HOFFMANN M. R., Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions, *Environmental Science Technology*, 25, 494-500, (1991).
- [54] XI W., GEISSEN S. U., Separation of TiO₂ from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration, *Water Research*, 35(5), 1256-1262, (2001).
- [55] DIONYSIOU D., SUIDAN M., BEKOU E., BAUDIN I., LAINE, J., Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water, *Applied Catalysis B : Environmental*, 26, 153-171, (2000).
- [56] MUNEER M., THEURICH J., BAHNEMANN D., Formation of toxic intermediates upon the photocatalytic degradation of the pesticide diuron, *Res. Chem. Intermed.*, 25(7), 667-683, (1999).
- [57] MALATO S., BLANCO J., RICHTER C., CURCO D., GIMENEZ J., Low-concentrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification : a comparison with a medium concentrating solar collector, *Water Science Technology*, 35 (4), 157-164, (1997).
- [58] WANG Y., Local field effect in small semiconductor clusters and particles, *Journal of Physical Chemistry*, 95, 1119-1124, (1991).
- [59] CUNNINGHAM J., AL-SAYYED G., SEDLAK P., CAFFREY J., Aerobic and anaerobic TiO₂-photocatalysed purifications of waters containing organic pollutants, *Catalysis Today*, 53, 145-158, (1999).

- [60] BEYDOUN D., AMAL R., LOW G., McEVOY S., Role of nanoparticles in photocatalysis, *Journal of Nanoparticle Research*, 1, 439-458, (1999).
- [61] Ollis D. F., Solar-assisted photocatalysis for water purification : issues, data, questions, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, 593-622, Kluwer Academic Publishers, (1991).
- [62] Herrmann J. M., Heterogeneous photocatalysis : an emerging discipline involving multiphase system, *Catalysis Today*, 24, 157-164, (1995).
- [63] BLAZKOVA A., CSOLLEOVA I., BREZOVA V., Effect of light sources on the phenol degradation using Pt/TiO₂ photocatalysts immobilized on glass fibres, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 113, 251-256, (1998).
- [64] MODESTOV A. D. , LEV O., Photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with titania photocatalyst. Comparison of supported and suspended TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 112, 261-270, (1998).
- [65] BARD A. J., FAULKNER L. R., Electrochimie : principes, méthodes et applications, *Edition Masson*, (1983).
- [66] CHANG H. T., WU N., ZHU F., A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst, *Water Research*, 34(2), 407-416, (2000).
- [67] CHEN D., LI F., RAY A., External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation, *Catalysis Today*, 66, 475-485, (2001).
- [68] MATTHEWS R. W., Photocatalytic reactor design : an exemple of mass-transfer limitation with an immobilized catalyst, *Journal of Physical Chemistry*, 92, 6852-6853, (1988).
- [69] EMELINE A. V., RYABCHUK V. K., SERPONE N., Spectral dependencies of the quantum yield of photochemical processes on the surface of nano-/microparticulates of wide-band-gap metal oxides, *Journal of Physical Chemistry*, 103(8), 1316-1324, (1999).

- [70] DILLERT R., CASSANO A., GOSLICH R., BAHNEMANN D., Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment, *Catalysis Today*, 54, 267-282, (1999).
- [71] DIONYSIOU D., KHODADOUST A., KERN A., SUIDAN M., BAUDIN I., LAINE J., Continuous-mode photocatalytic degradation of chlorinated phenols and pesticides in water using a bench-scale TiO₂ rotating disk reactor, *Applied Catalysis B : Environmental*, 24, 139-155, (2000).
- [72] LITTER M. I., Heterogeneous photocatalysis, transition metal ions in photocatalytic systems, *Applied Catalysis B : Environmental*, 23, 89-114, (1999)
- [73] SYKORA J., Photochemistry of copper complexes and their environmental aspects, *Coordination Chemistry Reviews*, 159, 95-108, (1997).
- [74] CHENTHAMARAKSHAN C., RAJESHWAR K., Photocatalytic reduction of divalent zinc and cadmium ions in aqueous TiO₂ suspension : an interfacial induced adsorption-reduction pathway mediated by formate ions, *Electrochemistry Communications*, 2, 527-530, (2000).
- [75] BENITEZ F., ACERO J., REAL F., RUBIO F., LEAL A., The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, *Water Research*, 35(3), 1338-1343, (2001).
- [76] BENITEZ F., ACERO J., GONZALEZ T., GARCIA J., Organic matter removal from wastewater of the black olive industry by chemical and biological procedures, *Process Biochemistry*, 37, 257-265, (2001).
- [77] YANG J. K., DAVIS A., Competitive adsorption of Cu(II)-EDTA and Cd(II)-EDTA onto TiO₂, *Journal of Colloid and Interface Science*, 216, 77-85, (1999).
- [78] SCLAFANI A., PALMISANO L., DAVI E., *Journal of Photochemistry and photobiology A : Chemistry*, 56, 113, (1991).

- [79] BUTLER E. C., DAVIS A. P., *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 70, 273, (1993).
- [80] CHEN H. Y., ZAHRAA O., BOUCHY M., Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in a aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 108, 37-44, (1997).
- [81] L. PALMISANO, A. SCLAFANI, Thermodynamics and kinetics for heterogeneous photocatalytic processes, *Heterogeneous Photocatalysis, Wiley series in photoscience and photoengineering*, vol 3 (6), 109-132, (1997).
- [82] SCHINDLER K. M., KUNST M., *Journal of Physical Chemistry*, 94, 8222, (1990).
- [83] ZNAIDI L., SERAPHIMOVA R., BOCQUET J., JUSTIN, C., POMMIER C., A semi-continuous process for the synthesis of nanosize TiO₂ powders and their use as photocatalysts, *Materials Research Bulletin*, 36, 811-825, (2001).
- [84] TAMURA H., KATAYAMA N., FURUICHI R., Modeling of ion-exchange reactions on metals oxides with the Frumkin isotherm, *Environmental Science and Technology*, 30 (4), 1198-1204, (1996).
- [85] MODESTOV A. D., LEV O., Photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic cetic with titania photocatalyst. Comparaison of supported and suspended TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 112, 261-270, (1998).
- [86] CASSANO A., ALFANO O., Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors, *Catalysis Today*, 58, 167-197, (2000).
- [87] AUGUGLIARO V., LODDO V., SCHIAVELLO M., Heterogeneous photocatalytic reactors : an assessment of fundamental engineering aspects, *Heterogeneous Photocatalysis, Wiley series in photoscience and photoengineering*, vol 3 (6), 169-189, (1997).

[88] YATMAZ H., WALLIS C., HOWARTH C., The spinning disc reactor – studies on a novel TiO₂ photocatalytic reactor, *Chemosphere*, 42, 397-403, (2001).

[89] MAEDA H., IKEDA K., HASHIMOTO K., AJITO K., MORITA M., FUJISHIMA A., Microscopic observation of TiO₂ photocatalysis using scanning electrochemical microscopy, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(16), 3213-3217, (1999).

Liste des figures

Figure 1 : Répartition de l'eau à la surface de la Terre	p 2
Figure 2 : Structure cristallographique du rutile	p 7
Figure 3 : Structure cristallographique de l'anatase	p 7
Figure 4 : Structure cristallographique de la brookite	p 8
Figure 5 : Structure cristallographique des phases haute pression	p 8
Figure 6 : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO ₂	p 9
Figure 7 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique	p 10
Figure 8 : Caractère super-hydrophile d'une surface	p 13
Figure 9 : Goutte d'eau à la surface d'un matériau super-hydrophobe	p 14
Figure 10 : Exemple d'effet de la concentration en oxygène dissous sur la minéralisation photocatalytique	p 16
Figure 11 : Influence du pH sur la taille moyenne des particules de TiO ₂ P25 en solution aqueuse ([TiO ₂]=0,2 g/L)	p 18
Figure 12 : Exemple d'influence de la [TiO ₂] sur la cinétique de photocatalyse	p 20
Figure 13 : Exemple de courbes types pour les cinétiques de photodégradation	p 21
Figure 14 : Exemple de cinétique de dégradation en fonction de la concentration initiale en polluant	p 23
Figure 15 : Influence du flux lumineux I sur la cinétique r de photodégradation	p 26
Figure 16 : Potentiel rédox standard du TiO ₂	p 30
Figure 17 : Photoréacteur à immersion	p 36
Figure 18 : Photoréacteurs annulaires	p 37
Figure 19 : Photoréacteur multilampe	p 38
Figure 20 : Photoréacteur elliptique	p 38
Figure 21 : Photoréacteur à film de catalyseur	p 39
Figure 22 : Photoréacteur à plaques	p 39
Figure 23 : Collecteur faible concentration photonique	p 40
Figure 24 : Collecteur moyenne concentration photonique	p 41
Figure 25 : Collecteur forte concentration photonique	p 42
Figure 26 : Domaines de rayonnement classés par longueur d'onde	p 43

Chapitre II : Photodégradation de molécules organiques par le TiO₂ en suspension aqueuse.

II.1- Dioxydes de titane commerciaux	p 57
II.1.1- Généralités sur le titane et le dioxyde de titane	p 57
II.1.2- Evaluation des propriétés photocatalytiques de quelques TiO ₂ commerciaux	p 59
a- Cas de l'acide para-hydroxybenzoïque (4-HBz)	p 60
b- Cas de la benzamide (Bz)	p 62
II.1.3- Etude de l'adsorption de composés organiques et inorganiques sur TiO ₂	p 64
a- Généralités sur l'adsorption	p 64
b- Le modèle de Langmuir	p 64
c- Le modèle de Freundlich	p 67
d- Le modèle de complexation de surface : modèle triple couches	p 68
e- Adsorption de l'acide 4-HBz sur le TiO ₂ P25	p 72
II.1.4- Influence du pH	p 75
a- Influence du pH sur la dégradation de l'acide 4-HBz	p 76
b- Influence du pH sur la dégradation de la benzamide	p 80
II.1.5- Influence des ions chlorures sur les cinétiques de dégradation	p 82
a- Cas de l'acide 4-HBz	p 83
b- Cas de la benzamide	p 85
II.2- Préparation, caractérisation et évaluation de l'activité photocatalytique du TiO₂	p 86
II.2.1- Introduction	p 86
II.2.2- Préparation de TiO ₂ par voie sol-gel	p 87
II.2.3- Préparation et caractérisation des TiO ₂ préparés au laboratoire	p 89
a- Mode opératoire et influence du traitement thermique	p 89
b- Evaluation de l'activité photocatalytique	p 92
c- Influence de la concentration en alcoolate et du rapport eau/alcoolate	p 94

II.1- Dioxyde de titane commerciaux

II.1.1- Généralités sur le titane et le TiO₂

La teneur moyenne de l'écorce terrestre en titane est de 0,44%. Dans leurs différents minerais, le titane et le fer sont le plus souvent associés sous forme d'oxydes mixtes ce qui exclut la séparation purement physique des deux éléments. Les minerais se présentent plutôt sous forme de roches dans l'hémisphère nord et de sables dans l'hémisphère sud. La fabrication de dioxyde de titane se pratique suivant deux procédés : l'un à l'acide sulfurique, l'autre au chlore¹.

Le procédé sulfurique est le plus ancien. Il utilise des ilménites pauvres (moins de 60% de TiO₂) ou des laitiers sidérurgiques (le rutile, insoluble dans l'acide sulfurique ne peut pas être utilisé). Le minerai, broyé, est attaqué par H₂SO₄ concentré vers 150°C. Les ions Ti^{+IV}, Fe²⁺ et Fe³⁺ passent en solution. Un ajout de fer permet de réduire les ions Fe³⁺ en Fe²⁺. Les boues inattaquées sont séparées par filtration ou décantation, une partie des ions Fe²⁺ est éliminée de la solution, lors du refroidissement, par cristallisation de FeSO₄·7H₂O. La solution de Ti^{+IV} est concentrée et hydrolysée vers 110°C pendant plusieurs heures. Le gel d'hydroxyde (Ti(OH)₄) est séparé par filtration et lavage, puis calciné vers 1000°C dans des fours tournants. L'introduction de germes d'anatase ou de rutile permet d'orienter la cristallisation.

Le procédé au chlore utilise des minerais riches en TiO₂ pour limiter la production de chlorures gênants (FeCl₃, ...) : ilménites riches (plus de 60% de TiO₂), laitiers (à plus de 85% de TiO₂) et surtout rutile. La chloration directe d'ilménites est maîtrisée seulement par DuPont. L'extraction du titane a lieu par carbochloration vers 800-1000°C selon la réaction :



Le minerai est chauffé, en lit fluidisé, dans un courant d'air à environ 650°C. Le coke broyé est introduit au-dessus du minerai où il brûle en élevant la température. Quand la température de 800°C est atteinte, on introduit du dichlore à la place de l'air. La réaction est très exothermique. Le dioxyde de titane est ensuite élaboré vers 1400°C en présence d'oxygène selon la réaction :



Le dichlore obtenu est recyclé. Ce procédé, utilisant une température élevée, ne conduit qu'à la formation de rutile.

La capacité de production annuelle de TiO_2 était la suivante en 1995 :

	Procédé sulfurique	Procédé au chlore	Total
Du Pont de Nemours (Etats-Unis)		800	800
Tioxide (ICI) (Royaume-Unis)	450	130	580
SCM Chemicals (Etats-Unis)	76	429	505
Kronos (Etats-Unis)	65	210	275
Kemira Oy (Finlande)	139	135	274
Ishihara (Japon)	114	135	249
Kerr Mc Gee (Etats-Unis)		211	211
Bayer (Allemagne)	208		208
R-P Than et Mulhouse (France)	145		145

Tableau 1 : Production annuelle de TiO_2 en 1995.

Le dioxyde de titane le plus vendu actuellement, pour ses propriétés photocatalytiques, est le P25 fabriqué par DEGUSSA. Ce semi-conducteur est un des photocatalyseurs les plus efficaces². On retrouve également l'anatase et le rutile vendus par Aldrich. La société Millenium Inorganic Chemicals travaille sur l'élaboration de nouveaux photocatalyseurs. Le but de ces travaux est la synthèse de TiO_2 ayant des propriétés physiques et chimiques bien particulières.

Ainsi, nous avons obtenu quatre échantillons notés TC50, TC100, TC105 et TC500. Les caractéristiques physico-chimiques de ces différents catalyseurs sont résumées dans le tableau suivant :

	Degussa P25	Anatase	Rutile	TC 50	TC 100	TC 105	TC 500
Composition	80% anatase 20% rutile	Anatase	Rutile	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase
Surface spécifique (m^2/g)	55	12	6	51	90	85	>250
Taille des cristaux (nm)	21	300	1000	20	15	15	5
pH en solution [TiO_2]=10 g/L	3 – 4			2,5 – 4,5	1,5 – 3,5	3,5 – 5,5	5 – 7,5

Tableau 2 : Propriétés physiques des différents TiO₂ commerciaux et synthétisés.

On a mesuré l'activité photocatalytique de ces produits commerciaux. Cette activité est évaluée en suivant les cinétiques de photodégradations de différents polluants.

II.1.2- Evaluation des propriétés photocatalytiques de quelques TiO₂ commerciaux

Pour caractériser l'activité photocatalytique de différents TiO₂ commerciaux, nous avons choisi l'acide para-hydroxybenzoïque (4-HBz) et la benzamide comme polluants modèles.

La benzamide possède une fonction amide présente dans certains pesticides. Ces composés constituent une source de contamination de l'environnement aquatique. Ils sont très peu décomposés par la lumière du soleil et sont difficilement éliminés par les méthodes conventionnelles de traitement de l'eau. Un mécanisme de dégradation de la benzamide par photocatalyse a été proposé par Pichat³ et coll. et confirmé par nos travaux⁴.

L'acide para-hydroxybenzoïque possède une fonction phénolique qui est très courante dans une grande variété de polluants industriels (industrie de l'huile d'olive, distillerie, pétrochimie, ...). Ces composés phénoliques sont toxiques⁵ et inhibent le traitement biologique⁶. A notre connaissance, aucun mécanisme de dégradation photocatalytique de l'acide 4-HBz n'est proposé dans la littérature.

Pour toutes les expériences, nous nous intéressons uniquement à la disparition du polluant (benzamide ou acide 4-HBz) en fonction du temps d'irradiation, sans tenir compte des produits intermédiaires formés au cours du processus d'oxydation. Ces deux polluants sont considérés comme résistants à la biodégradation^{3,6}.

Les tests de dégradation ont été effectués en gardant le même mode opératoire pour toutes les expériences de dégradation. Le polluant est dissous dans 300 mL d'eau, puis le catalyseur est ajouté à la solution. La suspension est placée 2 minutes aux ultrasons afin de bien homogénéiser la suspension. L'irradiation commence après 30 minutes pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint (voir paragraphe suivant). Un échantillon est prélevé

toutes les 15 minutes, le TiO_2 est éliminé par filtration sur filtre Whatman 0,45 μm . La concentration en polluant est mesurée par HPLC sur colonne C_{18} apolaire. L'éluant est un mélange eau/acétonitrile (90/10), le débit de 1 mL/min. Le détecteur à barrettes de diodes permet d'obtenir un spectre 3D de l'échantillon analysé. La quantité totale de carbone organique est déterminée à partir d'un TOC 5050 SHIMAZU.

a- Cas de l'acide *para*-hydroxybenzoïque (4-HBz)

La figure 1 représente les cinétiques de photodégradation de l'acide 4-HBz par les différents catalyseurs. Comme l'a montré Heredia²⁵ et coll, la dégradation photocatalytique de l'acide 4-HBz suit une cinétique de pseudo ordre 1. Il est donc possible de déterminer une constante de cinétique de dégradation. Nous considérons que plus cette constante est grande, plus l'activité photocatalytique du TiO_2 est élevée.

Dans ces conditions, le TiO_2 DEGUSSA P25 possède l'activité photocatalytique la plus importante pour la dégradation de l'acide 4-HBz. Pour les catalyseurs TC50, TC100, TC105 et TC500, les cinétiques de dégradation sont sensiblement les mêmes. Toutefois, c'est l'échantillon TC500 (avec la plus grande surface spécifique) qui dégrade le plus rapidement l'acide 4-HBz. L'anatase (Aldrich) et le rutile (Prolabo) possèdent des activités photocatalytiques identiques et les plus faibles (cependant, ces catalyseurs n'ont pas été conçus pour une utilisation en photocatalyse).

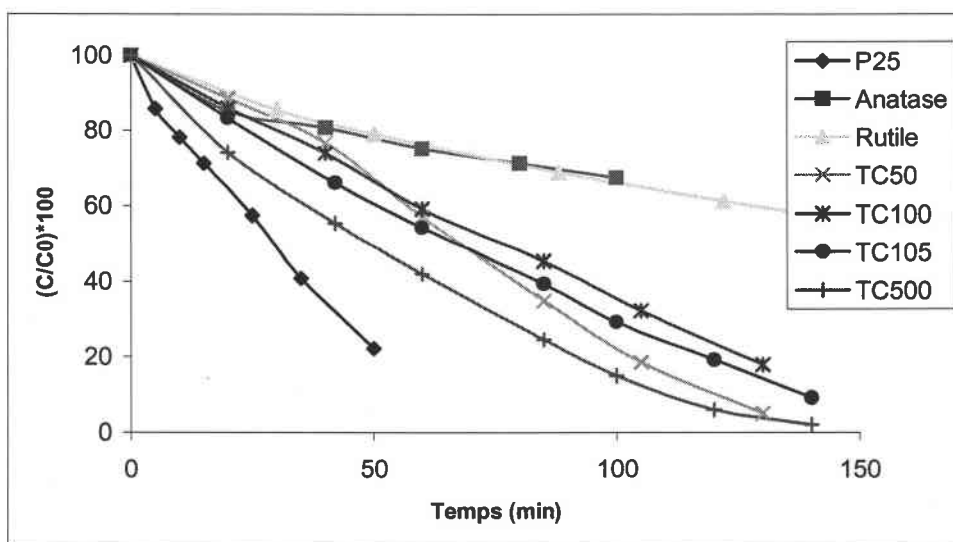


Figure 1 : Cinétiques de photodégradation de l'acide 4-HBz par les différents TiO_2 .

La photocatalyse hétérogène est une technique qui permet une minéralisation totale des polluants organiques en solution⁸. L'évolution du TOC (Total Organic Carbon) nous donne une bonne information sur cette minéralisation totale de ces polluants. Les cinétiques de minéralisation en fonction des différents catalyseurs, sont résumées sur la figure 2. On peut remarquer que tous les catalyseurs, hormis Aldrich et Prolabo (qui n'ont pas été conçus pour ça) ont une activité photocatalytique suffisante pour permettre l'élimination du polluant en solution.

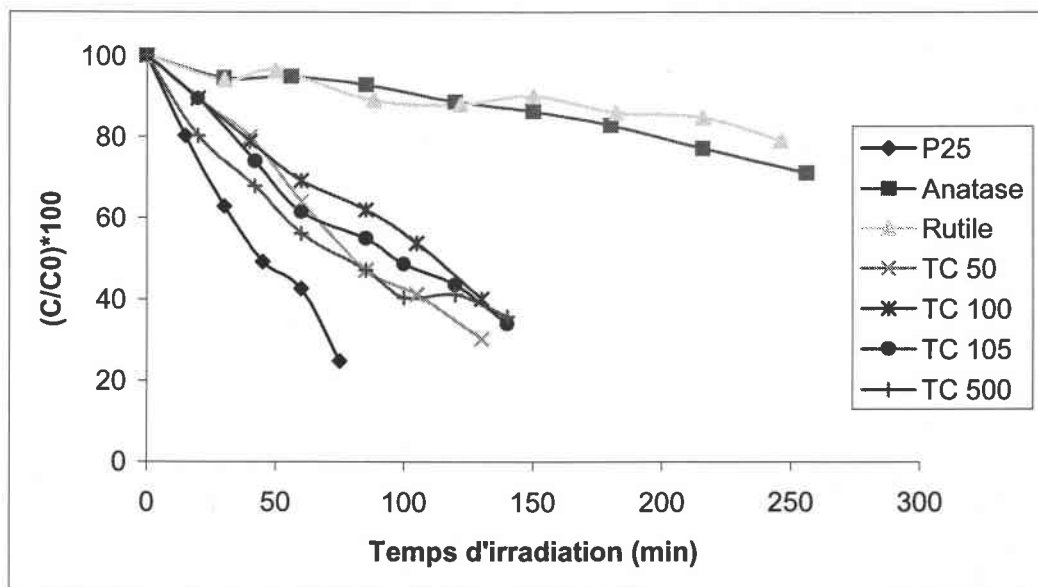


Figure 2 : Evolution du TOC pour la dégradation de l'acide 4-HBz par les différents TiO₂.

C'est le TiO₂ DEGUSSA P25 qui minéralise le plus rapidement l'acide 4-HBz. Les cinétiques de minéralisation pour les échantillons TC 50, TC 100, TC 105 et TC 500 sont très similaires et sont environ deux fois plus lentes que pour le P25. L'anatase et le rutile sont des catalyseurs très peu actifs pour la minéralisation d'une solution d'acide 4-HBz ; en effet, seulement 20% du carbone organique est éliminé après 4 heures d'irradiation.

Cunningham⁹ et coll. ont étudié la dégradation de l'acide 2-hydroxybenzoïque par le TiO₂ DEGUSSA P25. Ils ont montré qu'il existe une relation entre l'adsorption du polluant à la surface du TiO₂ et la cinétique de photodégradation. Il nous paraît donc nécessaire d'étudier l'adsorption de l'acide 4-HBz à la surface du TiO₂.

b- Cas de la benzamide

La figure 3 représente les cinétiques de photodégradation de la benzamide par les différents catalyseurs. On peut voir que la dégradation de ce polluant suit une cinétique de pseudo ordre 1 comme l'a montré Pichat³ et coll. Le TiO₂ DEGUSSA P25 est encore dans ce cas le plus efficace pour la dégradation de la Bz. Dans ces conditions expérimentales, l'anatase et le rutile ont une activité photocatalytique similaire aux échantillons préparés par Millénium.

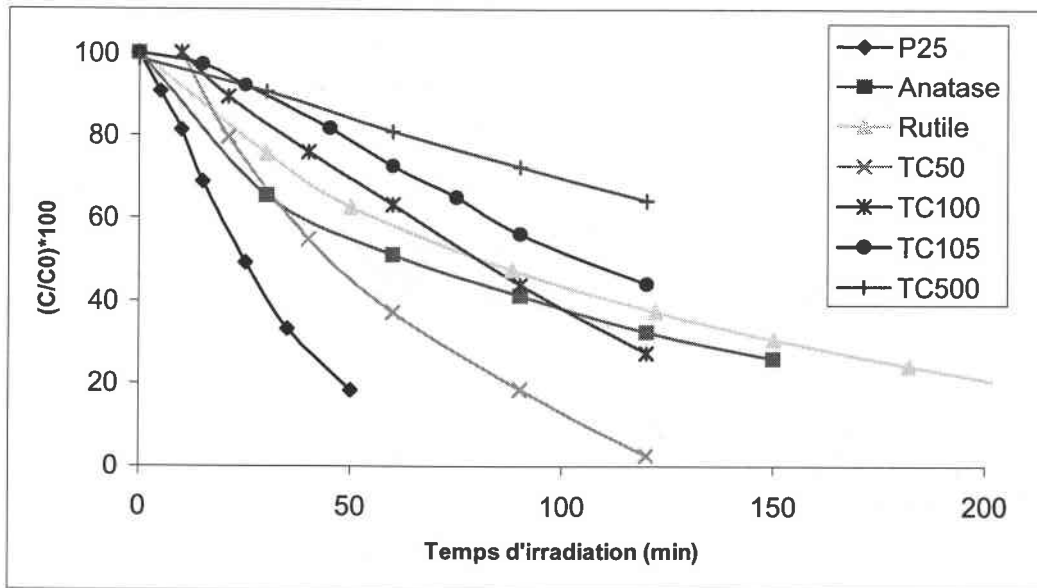


Figure 3 : Cinétiques de photodégradation de la benzamide par les différents TiO₂.

Il est maintenant bien admis que la dégradation photocatalytique se produit suivant deux voies¹⁰⁻¹³ :

- une attaque de la molécule par les radicaux hydroxyles générés à la surface du catalyseur ;
- une oxydation par les trous h^+ formés à la surface du catalyseur.

Pour que l'oxydation du polluant par les trous h^+ soit possible, il est nécessaire que le polluant soit adsorbé sur le catalyseur. Or la benzamide s'adsorbe très peu à la surface du catalyseur, on peut en conclure qu'elle est dégradée majoritairement par les radicaux OH° de l'interface solide/solution.

Comme pour l'acide 4-HBz, nous avons suivi la cinétique de minéralisation totale de la benzamide pour les différents photocatalyseurs. La figure 4 représente le pourcentage de minéralisation totale de la solution en fonction du temps d'irradiation.

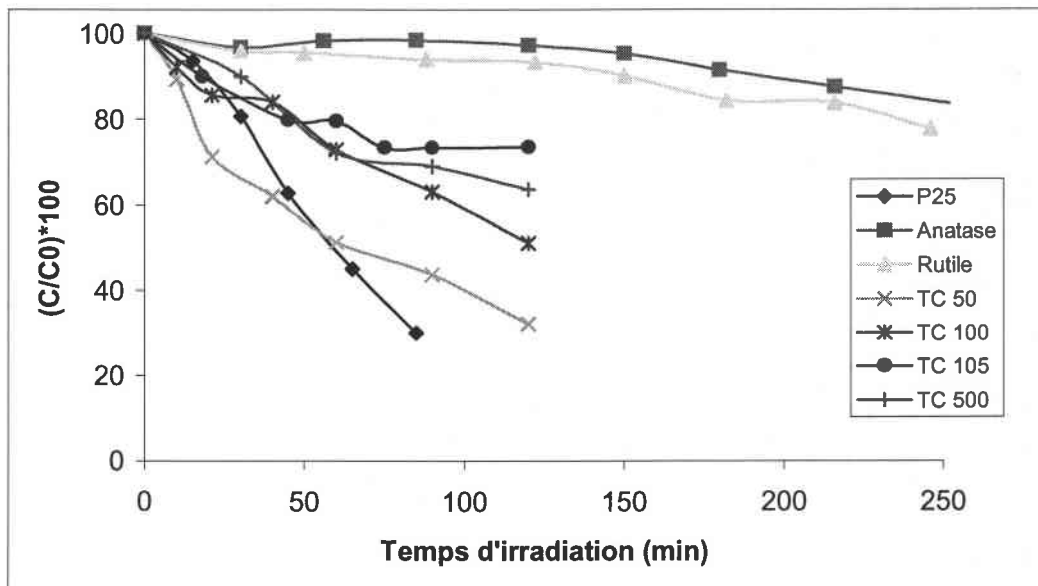


Figure 4 : Evolution du TOC pour la dégradation de la Bz par différents TiO₂.

On peut remarquer que la minéralisation totale est la plus rapide pour le TiO₂ P25. Pour les échantillons Millénium, leur activité photocatalytique est beaucoup plus faible sauf pour le TC50. L'Aldrich et le Prolabo se révèlent dans ce cas pratiquement inactifs. Il est donc impératif d'utiliser des catalyseurs qui ont été préparés dans le but d'être utilisés en photocatalyse.

A partir de tous ces résultats, nous avons décidé de continuer nos expériences uniquement avec le TiO₂ DEGUSSA P25 comme catalyseur de référence. En effet, ce catalyseur possède la meilleure activité photocatalytique pour la dégradation des deux polluants, mais également pour la minéralisation totale des solutions. Nous avons vu que l'adsorption du polluant à la surface du TiO₂, joue un rôle important sur les cinétiques de dégradation. Nous allons donc étudier dans un deuxième temps l'adsorption de l'acide 4-hydroxybenzoïque à la surface du TiO₂.

II.2.3- Etude de l'adsorption de composés organiques et inorganiques sur TiO₂

a- Quelques généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Dans notre cas, l'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase liquide sur la surface de l'adsorbant. Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface externe et interne engendrées par les pores et les fissures¹⁴. Par conséquent, pour caractériser l'adsorption d'un composé sur un adsorbant, il est nécessaire de connaître la surface spécifique de l'adsorbant, qui représente la surface accessible par l'adsorbat par gramme d'adsorbant (dans notre cas, le TiO₂ P25 utilisé possède une aire spécifique de 50 m²/g mesurée par flux d'azote suivant la méthode BET)^{15, 16}.

Il existe en fait deux types d'adsorption. L'adsorption physique qui est réversible, non spécifique et qui a une enthalpie d'environ 8 à 10 kcal/mol. La vitesse de physisorption est grande et la substance adsorbée peut être totalement désorbée à la même température. Ne s'agissant que d'interactions électrostatiques, il est possible d'observer une adsorption mono- ou multi-couches. Au contraire de la physisorption, la chimisorption est essentiellement irréversible, avec une enthalpie de 20 à 100 kcal/mol. Les molécules sont fixées à la surface à l'aide de liaisons de valence éliminant totalement la possibilité d'adsorption multi-couches.

Les courbes donnant les quantités adsorbées, pour une température donnée, en fonction de la quantité d'adsorbat à l'équilibre sont appelées isothermes d'adsorption. Diverses équations ont été proposées pour décrire les isothermes d'adsorption, dont la plus classique est l'équation de Langmuir (1916)¹⁴.

b- Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir décrit la plupart des réactions d'adsorption. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption. De plus, la facilité d'application de ce modèle a contribué à en faire un outil courant dans l'approche des phénomènes d'adsorption^{17, 18}.

Le modèle a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène. On peut écrire la réaction d'adsorption d'un gaz A sur un site superficiel S sous la forme :



Où k_A et k_D sont les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption.

Si θ est le taux de recouvrement, ou d'occupation des sites, et p la pression à l'équilibre, la quantité adsorbée par unité de temps est $k_A p(1-\theta)$ et la quantité désorbée est $k_D \theta$. A l'équilibre,

$$k_A p(1-\theta) = k_D \theta \quad \text{et} \quad \theta = \frac{k_A p}{k_D + k_A p} \quad (4)$$

La constante d'équilibre de la réaction (ou constante d'adsorption) étant $K = k_A/k_D$, on a donc :

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (5)$$

A l'équilibre d'adsorption, une quantité adsorbée Q_e vérifie :

$$Q_e = Q_{\max} \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (6)$$

Où Q_{\max} est la quantité maximale adsorbée ($\theta = 1$).

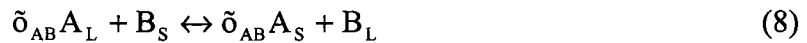
Pour l'adsorption de molécules en solution, la pression p est généralement remplacée par C_e , la concentration à l'équilibre. L'équation devient :

$$Q_e = Q_{\max} \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (7)$$

Cette formulation n'est pas une adaptation du modèle de Langmuir à la phase liquide mais résulte de l'analyse de phénomènes comme l'équilibre d'échange à la surface entre solvant et soluté. L'adsorption sur un solide en contact avec une phase liquide est globale, le

seul phénomène intervenant à l'équilibre est une réorganisation des molécules auprès de la surface.

Lorsque le liquide est composé de deux corps purs totalement miscibles, une compétition d'adsorption apparaît entre les deux corps et l'adsorption de chacun dépend des fractions molaires. Un échange dynamique prend place entre les molécules A et B sur le solide (S) et en phase liquide (L) sous la forme :



Où ν_{AB} est un coefficient stoechiométrique, rapport de la surface élémentaire occupée par B à celle occupée par A, la surface couverte restant identique dans la réaction.

La constante d'équilibre de la réaction s'écrit en fonction des activités :

$$K_{AB} = \frac{[A_S]^{\tilde{\nu}_{AB}} [B_L]}{[A_L]^{\tilde{\nu}_{AB}} [B_S]} \quad (9)$$

En remplaçant les activités [A] et [B] par les fractions molaires x_a et x_b , on obtient l'expression suivante :

$$K_{AB} \cong \frac{[X_{AS}]^{\tilde{\nu}_{AB}} [X_{BL}]}{[X_{BS}]^{\tilde{\nu}_{AB}} [X_{AL}]} \quad (10)$$

Le rapport des fractions molaires en molécules adsorbées est alors celui des recouvrements θ_A et θ_B . On en déduit l'expression des recouvrements en fonction du rapport des fractions molaires dans la phase liquide $X_{AB}=X_{AL} / X_{BL}$, par exemple :

$$\theta_A = \frac{K_{AB} X_{AB}}{1 + K_{AB} X_{AB}} \quad (11)$$

Considérons le cas de l'adsorption d'un soluté en solution diluée. Soit B le solvant et A le soluté. On considère le cas où A est en faible quantité par rapport à B (solution diluée) mais où les affinités de A pour le solide sont plus importantes que celle de B ($K_{AB} \gg 1$) si bien que le recouvrement par le soluté est appréciable.

Le rapport X_{AB} des fractions molaires dans la phase liquide peut être exprimé à une constante près par la concentration C_e du soluté. L'expression fondamentale du recouvrement devient donc, en fonction d'une nouvelle constante K :

$$\theta = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (12)$$

qui est formellement identique à l'isotherme de Langmuir.

Pour appliquer le modèle de Langmuir, il faut réunir les conditions suivantes :

- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité ;
- un site ne peut adsorber qu'une seule molécule ;
- la surface est recouverte au maximum par une couche ;
- la réaction d'adsorption est réversible ;
- la surface est énergétiquement homogène ;
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

En général, toutes ces conditions ne sont pas remplies, à plus forte raison dans les systèmes solide/liquide contenant des surfaces électroniquement chargées comme le TiO_2 . Dans ces conditions, l'équation de Langmuir ne rend pas compte des mécanismes d'adsorption, mais elle présente une bonne relation empirique car elle décrit mathématiquement les courbes expérimentales obtenues.

L'équation (5) peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}K} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (13)$$

c- Le modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est souvent utilisée quand celle de Langmuir n'est pas applicable¹⁹.

$$Q_e = k(C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (14)$$

Où k et n sont des constantes relatives à l'énergie sans signification physique précise. Cette isotherme peut se révéler être une bonne description analytique des isothermes d'adsorption pour les ions.

Dans une représentation logarithmique, cette relation donne une droite de pente $1/n$ mais elle n'exprime pas la notion de saturation de la surface comme l'isotherme de Langmuir.

d- Le modèle de complexation de surface : modèle triple couches

La théorie de complexation de surface décrit l'adsorption comme un ensemble de réactions de formation de complexes entre les solutés dissous et les groupes fonctionnels de surface des minéraux. La variation de l'énergie libre d'une réaction de complexation de surface est constituée d'une contribution chimique et d'une contribution électrostatique :

$$\Delta G_{\text{adsorption}}^0 = \Delta G_{\text{int rinsèque}}^0 + \Delta G_{\text{coulombique}}^0 \quad (15)$$

et :

$$\Delta G_{\text{coulombique}}^0 = \Delta Z * F * \Psi \quad (16)$$

où $\Delta G_{\text{coulombique}}^0$ est l'énergie requise pour emmener un ion de la solution à un site de surface, à un potentiel Ψ ;

ΔZ est la variation de charge des espèces de surface impliquées dans la réaction de complexation de surface ;

F est la constante de Faraday (en C/mol) ;

Ψ est le potentiel de surface (en V).

En présence d'eau, les surfaces se couvrent de groupes hydroxydes OH^- . A l'interface solide/liquide, des réactions de coordination de surface se produisent, traitées comme une adsorption spécifique de H_3O^+ , OH^- , cations C^+ , anions A^- et acides faibles. Il existe des sphères de coordination interne (la liaison avec l'oxygène ou le métal est forte et a lieu directement à la surface du minéral) ou externe (ions ou complexes entourés de molécules d'eau, liés à la surface du minéral indirectement par des forces électrostatiques). Les complexes de sphère interne sont formés essentiellement par des ions tels que Pb^{2+} , Cu^{2+} ,

Mn^{2+} , et les anions OH^- , F^- , HPO_4^{3-} Les complexes de sphère externe sont formés par Cl^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ,...

L'adsorption est décrite par la loi d'action de masse dans laquelle interviennent des facteurs de correction électrostatique basés sur des modèles décrivant l'interface électriifiée solide/solution. Les hypothèses du modèle sont²⁰ :

- tous les sites sont considérés énergétiquement équivalents, ainsi l'adsorbat n'a pas de préférence de site ;
- suivant la concentration en ions dans les différentes couches, on est amené à parler de densité de charge de surface ;
- l'adsorption à la surface peut être décrite par des équilibres chimiques de complexation.

Les groupes hydroxyles ont des propriétés amphotères. Le développement d'une charge σ_0 à la surface du solide S est d'abord dû aux réactions de protonation/déprotonation des groupes fonctionnels de surface. Pour des groupes fonctionnels hydroxyles ces réactions sont du type :



où la constante d'équilibre est :

$$K_{s,1} = \frac{a_{TiOH_2^+}}{a_{TiOH} * a_{H_{aq}^+}} * \exp\left(\frac{F}{RT} \sigma_0\right) \quad (18)$$

De même,



où la constante d'équilibre est :

$$K_{s,2} = \frac{a_{TiOH}}{a_{TiO^-} * a_{H_{aq}^+}} * \exp\left(\frac{F}{RT} \sigma_0\right) \quad (20)$$

avec F : la constante de Faraday (96485 C/mol) ;

R : la constante des Gaz Parfaits (8,314 J/mol/K) ;

T : la température absolue (en K).

Le pH de point de charge nulle (PZC) est le pH où la charge de surface due aux ions H_3O^+ et OH^- s'annule. Noté pH_{PZC} , il est déterminé à partir des constantes d'acidité intrinsèques grâce à l'équation suivante :

$$\text{pH}_{\text{PZC}} = \frac{\text{pK}_{s,1} + \text{pK}_{s,2}}{2} \quad (21)$$

Une propriété importante du pH_{PZC} des oxyhydroxydes est que celui-ci correspond à une charge superficielle nette nulle indépendante de la force ionique. Ainsi, les courbes de titrages potentiométriques de la charge de surface d'un minéral ont leur point d'intersection au niveau du pH_{PZC} ²¹.

A cause de l'adsorption spécifique d'ions, la charge de surface effective du minéral peut croître, décroître ou s'inverser. Le pH correspondant au point isoélectrique, noté pH_{iep} peut être défini lorsque l'interface minéral/solution est de charge nulle. On a $\text{pH}_{\text{PZC}} = \text{pH}_{\text{iep}}$ seulement lorsque les ions adsorbables ne sont que H_3O^+ et OH^- . Dans ce cas, pour des $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, la charge de surface du solide est positive; pour $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ la charge de surface du solide est négative.

L'adsorption d'ions se traduit par les équilibres suivants²² :



avec,

$$K_{s,L^-} = \frac{a_{\text{TiOH}_2^+ \text{L}^-}}{a_{\text{TiOH}_2^+} * a_{\text{L}_{\text{aq}}^-}} * \exp\left(\frac{-F}{RT} \phi_a\right) \quad (23)$$



avec,

$$K_{s,M^+} = \frac{a_{\text{TiO}^- \text{M}^+}}{a_{\text{TiO}^-} * a_{\text{M}_{\text{aq}}^+}} * \exp\left(\frac{F}{RT} \phi_a\right) \quad (25)$$

Soit N_s la densité de site (sites/nm²), on peut déterminer une concentration maximale d'espèces adsorbées :

$$N_T = N_S * A * C_S * (1/N_a) * 10^{18} \quad (26)$$

avec, A : la surface spécifique (en m^2/g) ;

C_S : la concentration de TiO_2 en suspension ;

N_a : le nombre d'Avogadro ;

10^{18} : un facteur de conversion des nm^2 en m^2 .

La loi d'équilibre d'action de masse sur les sites de surface requiert :

$$N_T = (C_{TiOH_2^+} + C_{TiOH_2^+L^-} + C_{TiO^-} + C_{TiO^-M^+}) \quad (27)$$

La charge de surface σ (en C/m^2) est calculée à partir :

$$\sigma_0 = \frac{F}{A * C_S} * N_T \quad (28)$$

$$\sigma_a = \frac{F}{A * C_S} * (C_{TiO^-M^+} - C_{TiOH_2^+L^-}) \quad (29)$$

L'équilibre des charges requiert que l'interface eau/ TiO_2 se comporte comme un condensateur plan. Le potentiel électrique d'un tel système est donné par :

$$\sigma_0 = C_1 (\phi_0 - \phi_a) \quad (30)$$

$$\sigma_d = C_2 (\phi_d - \phi_a) \quad (31)$$

Dans la théorie de Gouy-Chapman, pour un électrolyte 1:1, le potentiel ψ_d et la charge de surface σ_d sont donnés par²² :

$$\sigma_d = (8\epsilon_0\epsilon_w RTI)^{\frac{1}{2}} * \sinh\left(\frac{F\phi_d}{2RT}\right) \quad (32)$$

Il y a 7 paramètres pour décrire l'adsorption dans un modèle triple couches : les constantes d'adsorption ($K_{s,1}$, $K_{s,2}$, K_{s,L^-} , K_{s,M^+}), la densité de site, les capacitances C_1 et C_2 . Pour pouvoir résoudre un tel système, il faut faire appel à des programmes spéciaux tels que :

GEOSURF, de Sahai et Sverjensky, 1997 ;

HYDRAQL, de Papelis et al, 1988.

Dans la plupart des études, les paramètres sont obtenus après avoir modélisé les données de titrations expérimentales de surface. Mais, il est également possible d'utiliser les modèles théoriques pour avoir une estimation des valeurs des paramètres pour un système dont les données expérimentales sont incomplètes.

Davis²³ et coll. trouvent pour le TiO₂ possède 12,5 sites/nm² alors que SiO₂ seulement 4 sites/nm². De plus,



e- Adsorption de l'acide 4-hydroxybenzoïque sur le TiO₂ P25

Dans un premier temps, nous avons étudié la cinétique d'adsorption de l'acide 4-hydroxybenzoïque à la surface du TiO₂ P25. Le mode opératoire est le suivant : dans un bécher est introduit 200 mL d'une solution d'acide 4-HBz (500 mg/L). On ajoute ensuite sous vive agitation 200 mg de TiO₂. La solution est placée dans l'obscurité durant toute la période d'adsorption. Un échantillon est prélevé à un temps donné pour mesurer la quantité d'acide 4-hydroxybenzoïque restante en solution par HPLC après filtration (filtre en cellulose Whatman 0,45 µm). Les résultats de la cinétique d'adsorption de l'acide 4-HBz sur le TiO₂ P25 sont représentés sur la figure 5 ci-dessous.

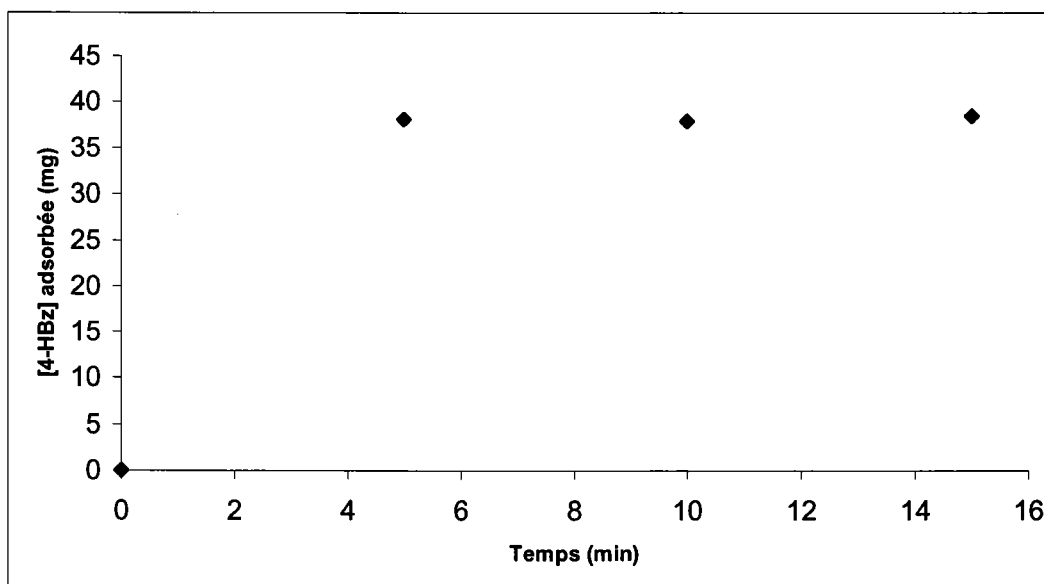


Figure 5 : Cinétique d'adsorption de l'acide 4-HBz sur TiO₂ P25.

On peut remarquer que l'adsorption de l'acide 4-HBz sur TiO₂ P25 est très rapide. En effet, on peut considérer que l'équilibre d'adsorption est atteint en quelques minutes. Toutefois, nous avons décidé d'attendre 30 minutes après l'ajout du catalyseur, pour être sûr d'avoir un équilibre d'adsorption et une solution homogène.

Nous avons étudié l'isotherme d'adsorption de l'acide 4-HBz sur TiO₂ P25. Le mode opératoire est le suivant : le réacteur est constitué d'un bécher de 250 mL. Le volume de solution est de 200 mL, la concentration en acide 4-HBz varie de 50 à 500 mg/L. La concentration en TiO₂ P25 est fixée à 1 g/L et le pH n'est pas ajusté. Le mélange est placé dans l'obscurité et agité pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption. L'échantillon prélevé est filtré sur filtre en cellulose Whatman (0,45 µm) et la concentration en acide 4-HBz restante est déterminée par Chromatographie Liquide Haute Pression (HPLC). L'isotherme d'adsorption de l'acide 4-HBz sur TiO₂ P25 est représenté sur la figure 6 :

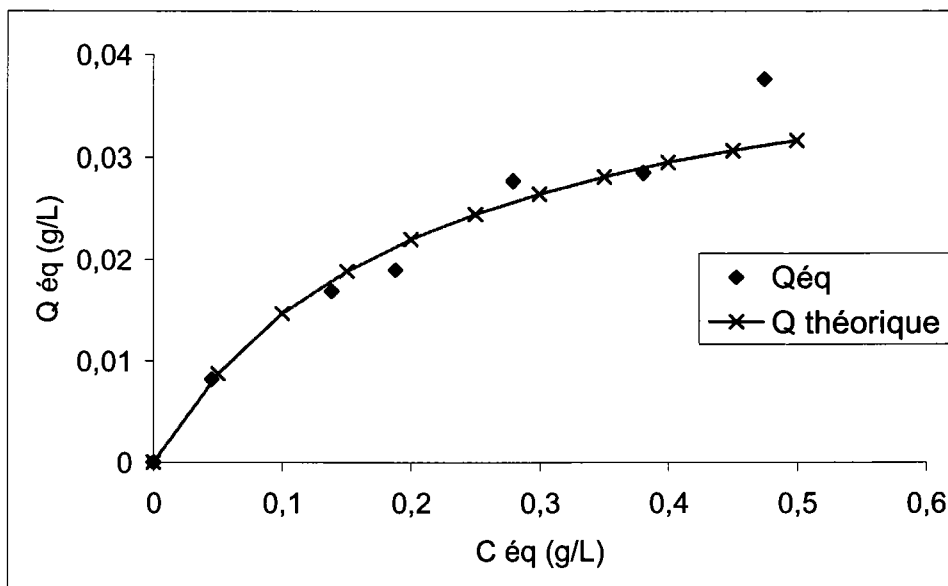


Figure 6 : Isotherme d'adsorption de l'acide 4-HBz sur TiO₂ P25.

Cet isotherme permet de déterminer la constante d'adsorption K et la quantité maximale d'acide adsorbé par gramme de TiO₂. A partir de l'équation linéarisée 13 du modèle de Langmuir :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (13)$$

On obtient :

$$K = 4,8582 \text{ (constante d'adsorption) ;}$$
$$N_{\text{sat}} = 45 \text{ mg/g (quantité maximale adsorbée par gramme de TiO}_2\text{).}$$

Afin de voir si nous avons affaire à un phénomène de physisorption ou de chimisorption, nous avons analysé la surface du catalyseur avec l'acide adsorbé par spectroscopie infra-rouge en mode réflexion diffuse.

En DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform), c'est la partie du rayonnement IR diffusé par les particules du solide qui donne l'information spectrale (voir schéma du dispositif en annexe). Contrairement à la méthode classique en transmission (préparation très délicate des pastilles), la préparation des échantillons est relativement rapide et la profondeur d'information de l'ordre du micron, ce qui permet l'analyse des fonctions de surface. L'échantillon pulvérulent est dilué directement dans une matrice non absorbante de KBr ce qui permet de minimiser la proportion de réflexion spéculaire et de ne pas saturer les bandes possédant un coefficient d'absorption élevé. L'utilisation conjointe d'un détecteur MCT (Mercury Cadmium Telluride) augmente la sensibilité, et la détection d'espèces chimisorbées est alors envisageable.

Les spectres en mode DRIFT de l'acide 4 hydroxybenzoïque pur et adsorbé sur le TiO₂ sont représentés sur la figure 7.

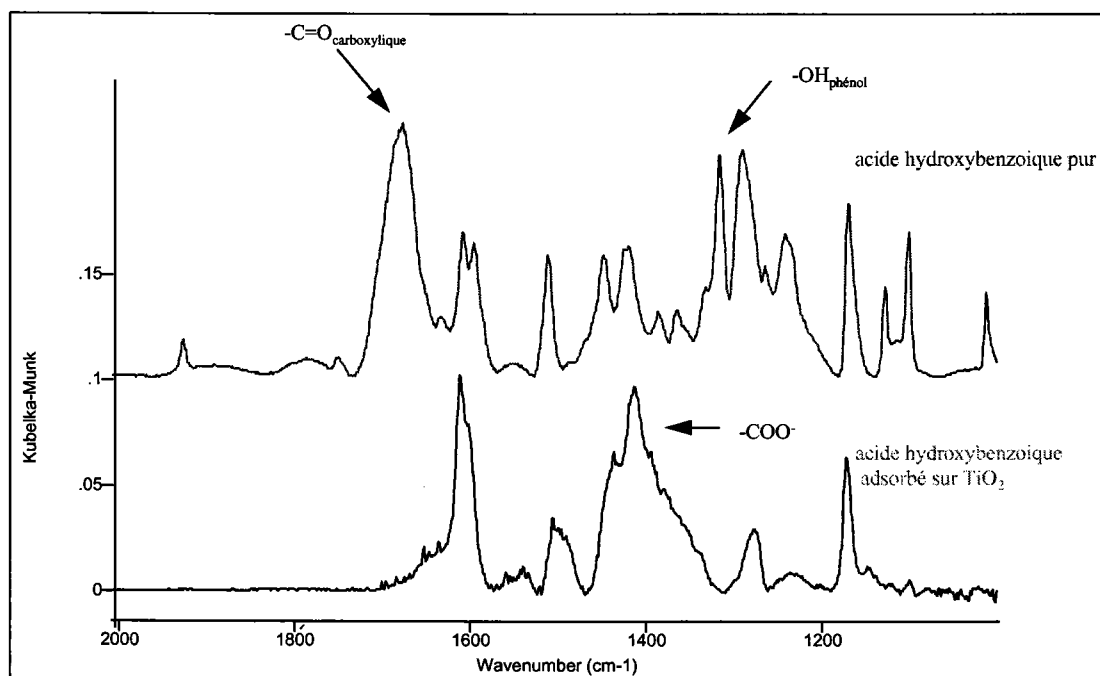


Figure 7 : Spectre en mode DRIFT de l'acide 4-hydroxybenzoïque adsorbé sur TiO₂.

Ces spectres mettent en évidence la formation de liaisons fortes entre le catalyseur et le polluant. Ainsi, on peut observer la disparition de la bande de vibration du 'C=O' de l'acide libre (COOH) à 1678 cm^{-1} , parallèlement à l'apparition des bandes carboxylates à 1438 et 1413 cm^{-1} . Ce qui montre la formation de liaisons Ti-O-C=O.

De plus les bandes O-H à 1316 et 1290 cm^{-1} de la fonction phénol disparaissent également alors que les bandes C-O phénoliques sont légèrement déplacées (1264 et 1242 cm^{-1} dans le cas de l'acide pur, pour 1282 et 1238 cm^{-1} dans le cas de l'acide adsorbé). Ce léger déplacement montre la formation de phénolate de titane²⁴. A partir de ces observations, on peut supposer que la molécule est chimisorbée à la surface du catalyseur. Cependant, cette chimisorption va dépendre fortement du pH.

II.1.4- Influence du pH

En présence d'eau, les particules de TiO_2 sont recouvertes par des groupements hydroxydes. Cependant, si le pH varie, ces groupements OH sont capables de donner ou d'arracher des protons :

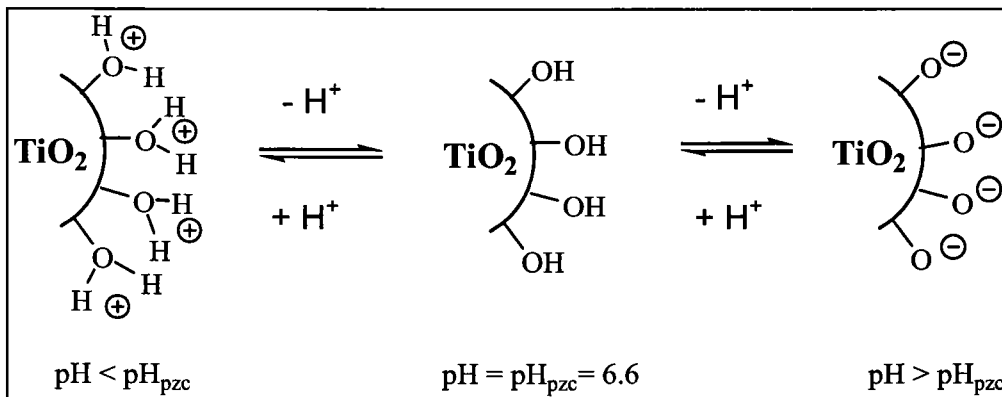


Figure 8 : Modification de la charge de surface du TiO_2 en fonction du pH.

Ce phénomène peut avoir un effet sur l'adsorption et par conséquent sur la dégradation photocatalytique.

Pour mettre en évidence l'influence du pH sur la cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz, les expériences sont réalisées dans un bécher de 1000 mL. Le volume de solution irradiée est de 300 mL. La solution est préparée de la manière suivante : mise en solution de 25 mg/L d'acide 4-HBz ou de benzamide dans 300 mL d'eau, ajout de 300 mg de TiO₂ P25. La solution est ensuite placée sous ultrasons et agitation pendant 2 minutes. Le pH est ajusté à la valeur désirée en ajoutant de la soude à 0,1 mol/L. Le pH le plus bas est obtenu uniquement par solubilisation de l'acide 4-HBz ou de la benzamide. La solution est placée sous agitation dans l'obscurité pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption des espèces.

a- Influence du pH sur la dégradation de l'acide 4-HBz

Dans un premier temps, on s'est intéressé à l'influence du pH sur l'adsorption de l'acide 4-HBz à la surface du TiO₂ P25. La figure 9 représente la quantité d'acide adsorbé à la surface du TiO₂ en fonction du pH initial d'adsorption (à partir d'une solution [4-HBz] = 25 mg/L). Une photographie du dispositif est donnée en annexe 2.

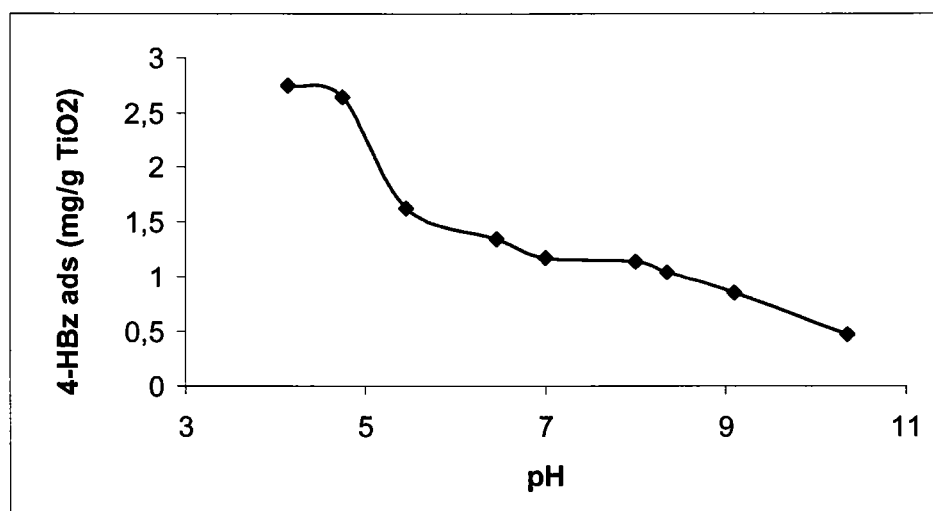


Figure 9 : Influence du pH sur l'adsorption de l'acide 4-HBz sur TiO₂ P25 en suspension.

D'après ces résultats, on voit que plus le pH augmente, plus l'adsorption de l'acide 4-HBz à la surface du TiO₂ diminue. En effet, en milieu basique, la charge de surface du TiO₂ est négative et, si le pH est supérieur au pK_{a1} de l'acide 4-HBz, on a la forme ionisée de cet acide (ions carboxylate). Il y a donc une répulsion entre la surface du catalyseur et les groupements carboxylates de l'acide 4-HBz (figure 12).

L'influence du pH sur l'adsorption de l'acide 4-HBz a également été caractérisée par DRIFT. La figure 10 représente les spectres IR de l'acide 4-HBz adsorbé à la surface du TiO_2 pour différents pH²⁴.

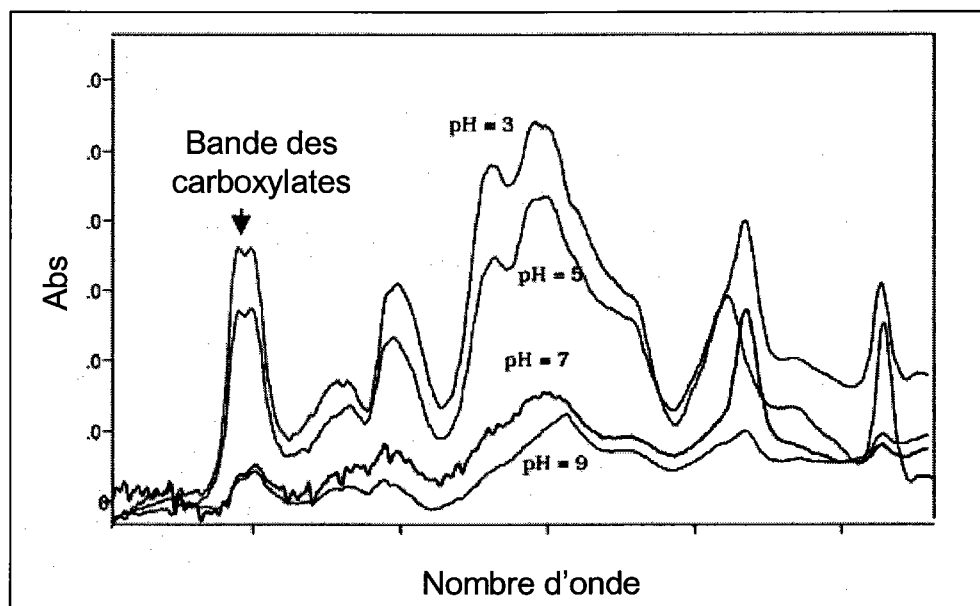


Figure 10 : Spectres DRIFT de l'acide 4-HBz adsorbé sur TiO_2 .

On peut voir que :

- quelle que soit la valeur du pH, l'adsorption est caractérisée par la formation de groupements carboxylates à la surface (1438 et 1413 cm^{-1}) ;
- la quantité d'acide 4-HBz adsorbée dépend du pH.

Sur la figure 11 sont représentées les cinétiques de photodégradation de l'acide 4-HBz en fonction de l'irradiation pour différents pH. On peut remarquer que la cinétique de photodégradation de l'acide 4-HBz est inversement proportionnelle au pH de la solution.

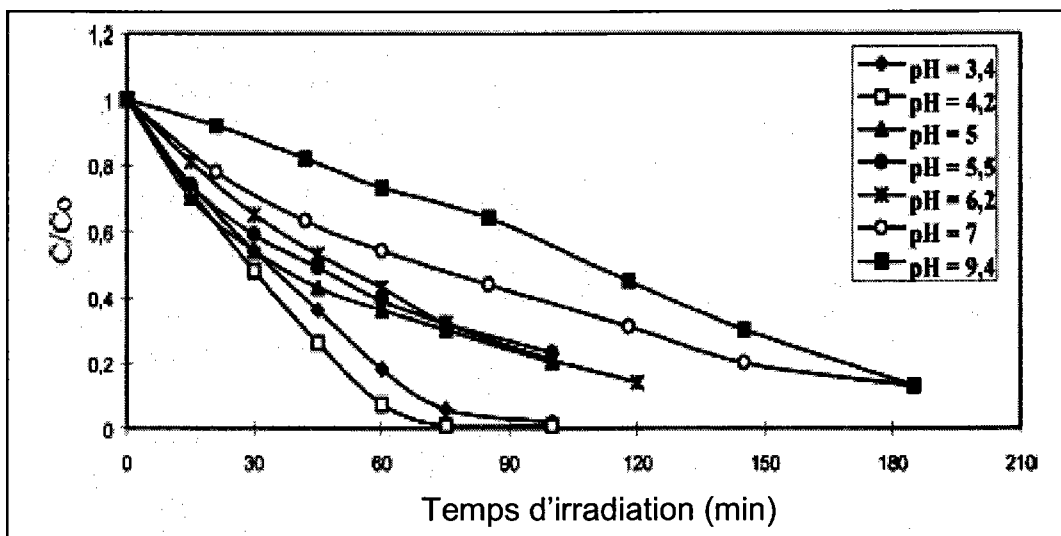


Figure 11 : Influence du pH sur la cinétique de photodégradation de l'acide 4-HBz par TiO₂.

Cette diminution de la cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz en milieu basique peut s'expliquer par une répulsion entre la charge de surface négative du TiO₂ et la charge négative des ions carboxylates (figure 12).

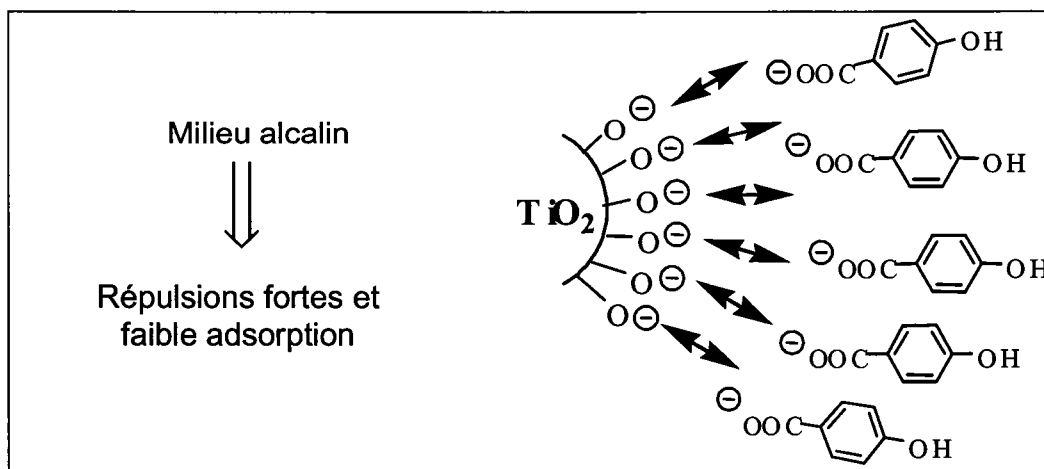


Figure 12 : Répulsion entre la charge de l'acide et la charge de surface du TiO₂.

La cinétique de photodégradation de l'acide 4-HBz par TiO₂ suit une cinétique de pseudo ordre 1, il est donc possible de déterminer les constantes de vitesse. Sur la figure 13, nous avons superposé ces constantes de vitesse ainsi que la quantité d'acide 4-HBz adsorbé à la surface du TiO₂ en fonction du pH (pour une solution de 25 mg/L d'acide 4-HBz).

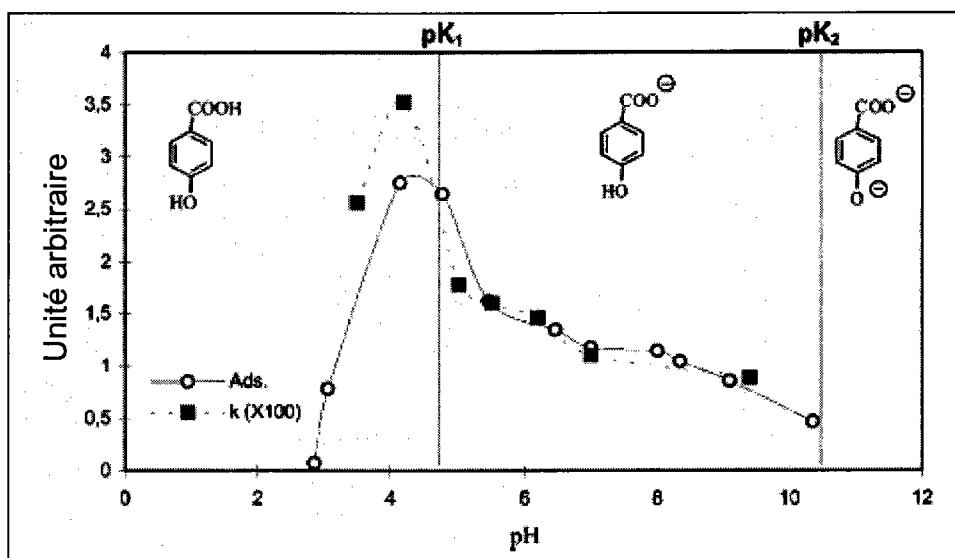


Figure 13 : Influence du pH sur l'adsorption et la cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz.

On peut remarquer que le pH influence de façon identique la cinétique de photodégradation de l'acide 4-HBz et l'adsorption de l'acide à la surface du TiO_2 . En conclusion, pour une gamme de pH compris entre 3 et 11, l'adsorption de l'acide 4-HBz est fortement corrélée à la valeur du pH. Dans ces conditions, quel que soit le pH, l'adsorption se produit *via* la formation de groupements carboxylates²⁴.

La figure 14 représente l'évolution de la minéralisation totale de l'acide 4HBz suivie par TOC en fonction du pH de la solution.

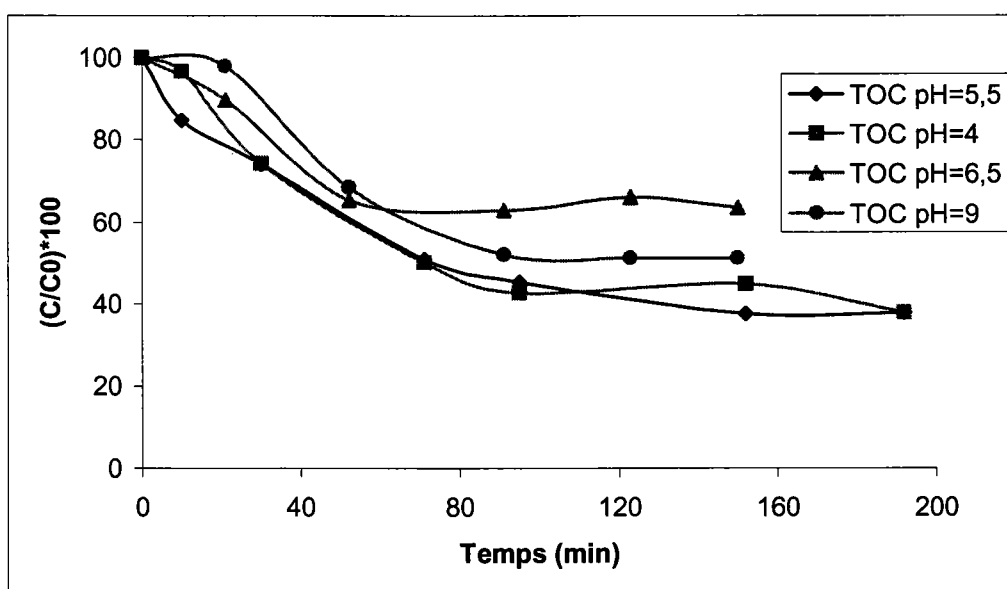


Figure 14 : Influence du pH sur la minéralisation totale de l'acide 4-HBz par TiO_2 .

La cinétique de minéralisation totale de la solution est faiblement influencée par le pH. On peut remarquer qu'après une heure d'irradiation, la cinétique de minéralisation atteint un palier. Au-delà de ce temps d'irradiation, la cinétique de minéralisation est très lente.

b- Influence du pH sur la dégradation de la benzamide

La benzamide est l'autre polluant modèle que nous avons beaucoup utilisé dans nos travaux. L'avantage de cette molécule est que sa cinétique de dégradation est relativement rapide (environ une heure pour une solution à 20 mg/L en présence de TiO_2 P25) ce qui permet la multiplication des manipulations. De plus, le mécanisme ainsi que les produits intermédiaires de dégradation ont été parfaitement déterminés par Pichat³ et coll. La différence avec l'acide précédemment étudié est que la benzamide ne s'adsorbe pas sur le TiO_2 (pas détectable). De plus, les amides aromatiques sont relativement stables dans la gamme de pH que nous avons étudié (entre 3 et 12).

Sur la figure 15 est représentée la cinétique de photodégradation de la benzamide en fonction du temps d'irradiation pour différents pH. On peut remarquer que le pH influence peu la cinétique d'élimination de la benzamide entre 3,4 et 8,5.

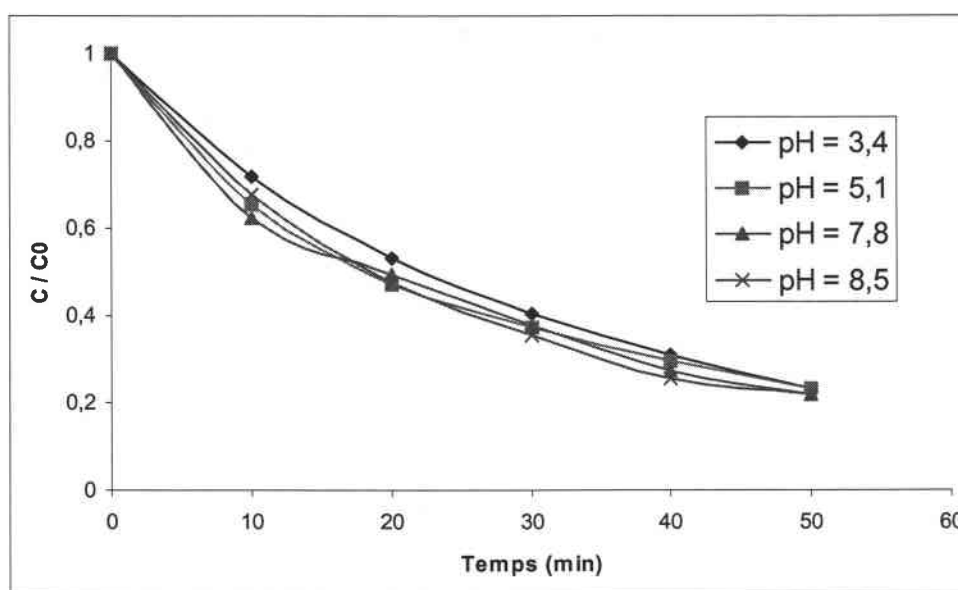


Figure 15 : Influence du pH sur la cinétique de dégradation de la Bz par TiO_2 P25.

Cette stabilité dans notre gamme de pH est probablement due au fait que les amides aromatiques sont stabilisées par résonance à partir des paires d'électrons non liants de l'atome d'azote. Pour la benzamide, le schéma de stabilisation par résonance par délocalisation des électrons π est le suivant :

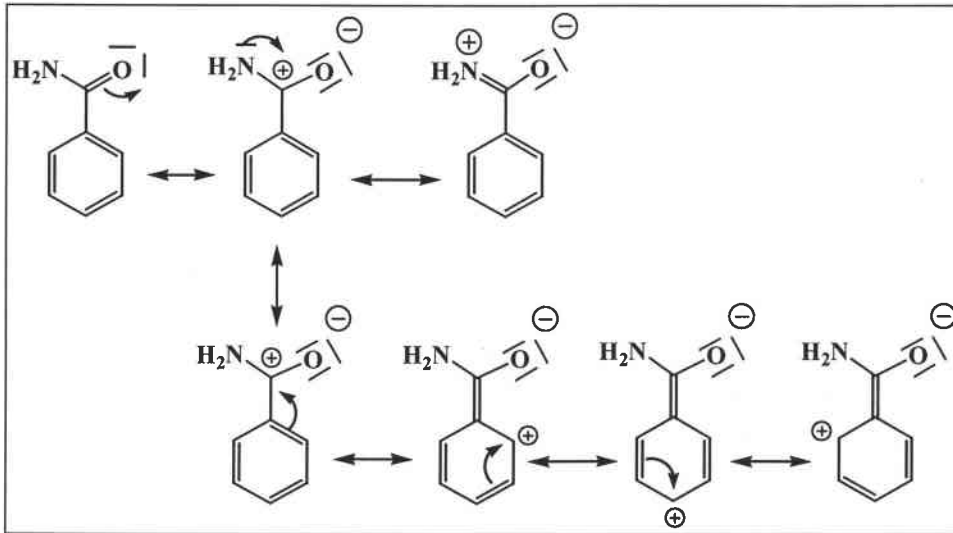


Figure 16 : Structures de résonance de la benzamide.

L'évolution de la minéralisation totale de la solution en fonction du temps d'irradiation pour différents pH est représentée sur la figure 17.

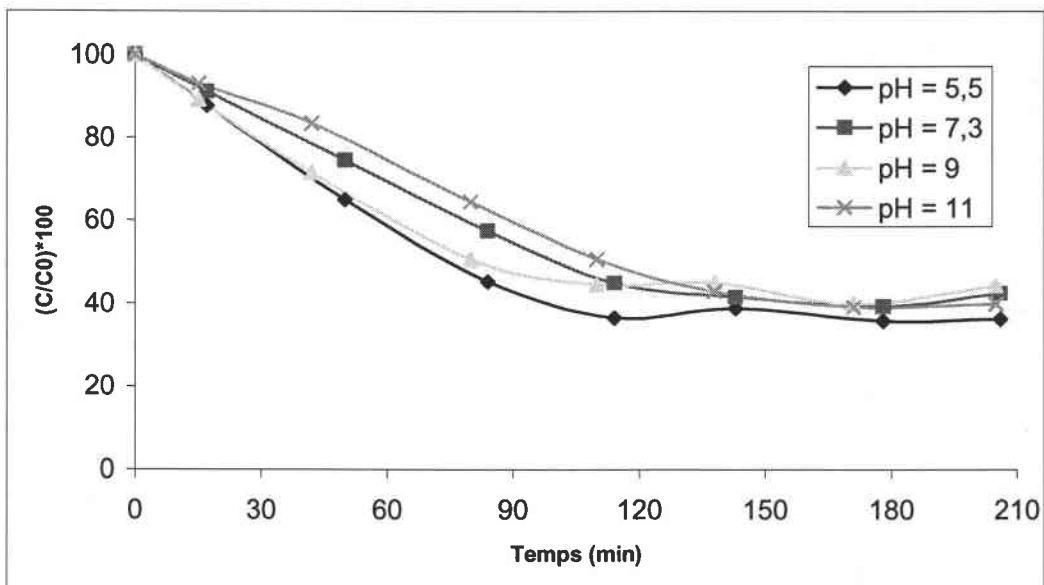


Figure 17 : Influence du pH sur la minéralisation totale d'une solution de benzamide.

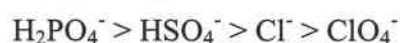
Le pH a très peu d'effet sur la cinétique de minéralisation de la solution de benzamide. On peut remarquer, comme pour la minéralisation de la solution de l'acide 4-HBz, qu'il y a un ralentissement de la cinétique après 120 minutes d'irradiation.

II.1.5- Influence des ions chlorures sur les cinétiques de dégradation

Certaines espèces présentes dans l'eau naturelle (telles que les ions chlorures, sulfates, nitrates, carbonates, phosphates, sodium, calcium, magnésium, etc ...), mais également présentes dans les eaux industrielles, ont une action sur la cinétique de photocatalyse. C'est pourquoi, il est important de parfaitement connaître leurs effets pour pouvoir modéliser des réactions de dégradation photochimique²⁵.

Ainsi, des études à pH inférieur au pH_{PZC} ont été réalisées avec les espèces Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- (pH = 4,5 à 4,8 sans ajout d'acide) et $H_2PO_4^-$, ClO_4^- avec Na^+ sur divers polluants organiques : 3 chlorophénol, acide salicylique, aniline et éthanol²⁶⁻²⁸.

L'effet des anions à pH acide, indique une compétition d'adsorption entre le sel inorganique et le composé organique à la surface oxydante (trous, radicaux OH° , etc...). De plus, des mesures d'adsorption à partir de traceurs radioactifs ont permis de montrer une adsorption préférentielle sur TiO_2 à pH inférieur à pH_{PZC} des ions :



Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à l'influence des ions chlorures sur la cinétique de disparition de l'acide 4-hydroxybenzoïque et de la benzamide. Des travaux précédents^{25,29} ont montré que l'influence des ions dépend du pH de la solution. Wang³⁰ et coll. indiquent qu'à pH 3, les ions chlorures sont fortement adsorbés à la surface du TiO_2 et réduisent les cinétiques de photodégradation. Pour des milieux neutres ou alcalins, l'ajout d'ions Cl^- a peu d'influence. L'auteur explique ce phénomène par les charges de surface du TiO_2 P25 (adsorption des ions Cl^- en milieu acide avec $TiOH_2^+$ et répulsion en milieu basique avec TiO^-).

Mode opératoire :

Les expériences sont réalisées dans un bécher de 1000 mL, le volume de solution irradiée est de 300 mL. La solution est préparée de la manière suivante : mise en solution de 25 mg/L d'acide hydroxybenzoïque dans 300 mL d'eau, ajout de 300 mg de TiO₂ P25. La solution est ensuite placée sous ultrasons et agitation pendant 2 minutes. Les ions chlorures sont ensuite ajoutés à la solution. La solution est placée sous agitation dans une boîte noire pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption des différentes espèces.

a- Cas de l'acide 4-hydroxybenzoïque seul

Deux domaines de concentration ont été étudiés : faible concentration ($[Cl^-] < 0,050$ mol/L) et forte concentration ($[Cl^-] > 0,400$ mol/L). Dans ces tests, la majeure partie de l'acide 4-hydroxybenzoïque est sous la forme ionique car le pH est inférieur au pK_{a1}.

La figure 18 ci-dessous représente l'influence des ions chlorures sur la cinétique de photodégradation de l'acide 4-hydroxybenzoïque par TiO₂ P25 en suspension.

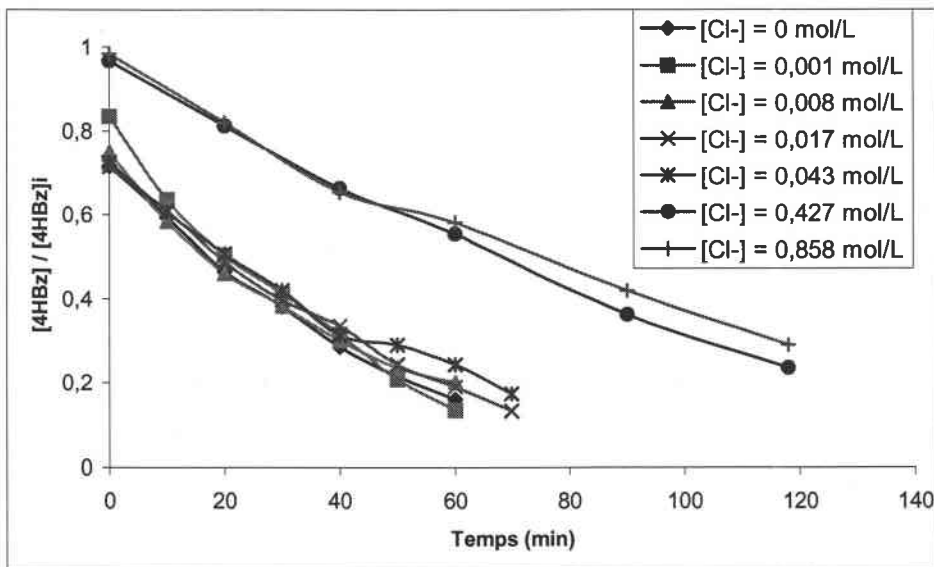


Figure 18 : Influence des ions chlorures sur la cinétique photodégradation de l'acide 4-HBz par TiO₂ P25 en suspension.

A partir de cette figure, on peut remarquer qu'aux faibles concentrations en ions Cl⁻ la cinétique de disparition de l'acide 4-HBz est peu affectée. A l'inverse, aux fortes concentrations en Cl⁻, la cinétique de disparition de l'acide 4-HBz est fortement réduite.

Comme nous l'avons vu précédemment, les cinétiques de disparition de l'acide 4-HBz peuvent être modélisées suivant une équation de premier ordre :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (33)$$

On détermine ainsi les différentes constantes de cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz en fonction de la concentration en ions chlorures en solution (figure 19).

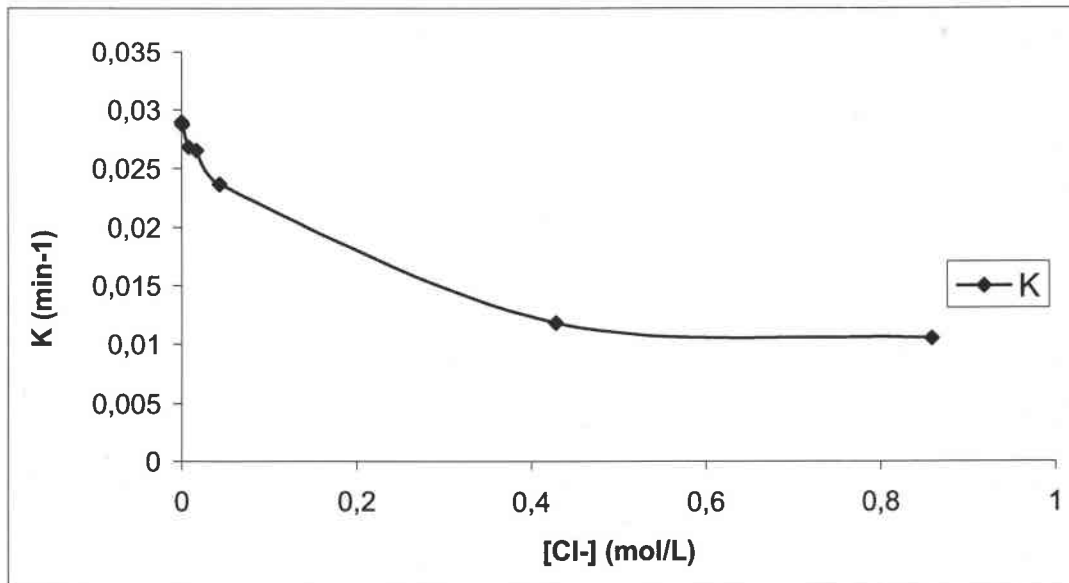


Figure 19 : Evolution des constantes de cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz en fonction de la concentration en ions Cl⁻.

Pour une faible concentration en ions Cl⁻, on remarque une diminution de la constante de cinétique de dégradation. Cette constante est beaucoup plus influencée par la présence d'ions Cl⁻ en forte concentration.

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, l'acide 4-HBz s'adsorbe à la surface du TiO₂ en formant des liaisons covalentes. Cette adsorption est relativement rapide car en quelques minutes, l'équilibre d'adsorption est atteint. Les ions chlorures, en faible concentration, vont se physisorber à la surface du catalyseur, diminuant légèrement l'adsorption de l'acide 4-HBz.

En conclusion, la présence d'espèces ioniques, telles que les ions chlorures, limite faiblement la cinétique de photodégradation d'espèces organiques adsorbables à la surface du catalyseur. Toutefois, une grande concentration en ions inorganiques diminue de façon

importante l'adsorption du polluant organique à la surface du TiO_2 , diminuant ainsi la cinétique de photodégradation.

b- Cas de la benzamide seule

Comme pour l'acide 4-HBz, deux domaines de concentration ont été étudiés : faible concentration ($[\text{Cl}^-] < 0,050 \text{ mol/L}$) et forte concentration ($[\text{Cl}^-] > 0,400 \text{ mol/L}$). Dans ces tests, la majeure partie de la benzamide est sous la forme moléculaire.

La figure 20 ci-dessous représente l'influence des ions chlorures sur la cinétique de photodégradation de la benzamide par TiO_2 P25 en suspension.

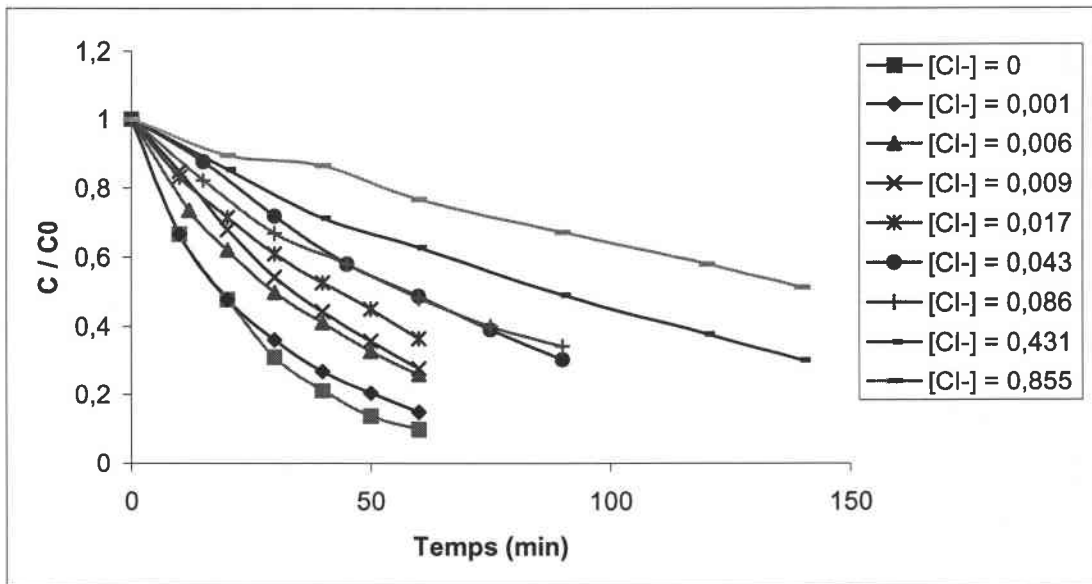


Figure 20 : Influence des ions Cl^- sur la cinétique de dégradation de la Bz par TiO_2 P25 en suspension.

On peut remarquer que la cinétique de photodégradation de la benzamide va d'autant ralentir que la concentration en ions chlorures va augmenter. La benzamide qui ne s'adsorbe pas à la surface du catalyseur va subir un effet d'écran dû aux ions chlorures physisorbés sur le TiO_2 .

La modélisation des cinétiques de photodégradation à l'aide d'une équation de premier ordre conduit à la figure suivante :

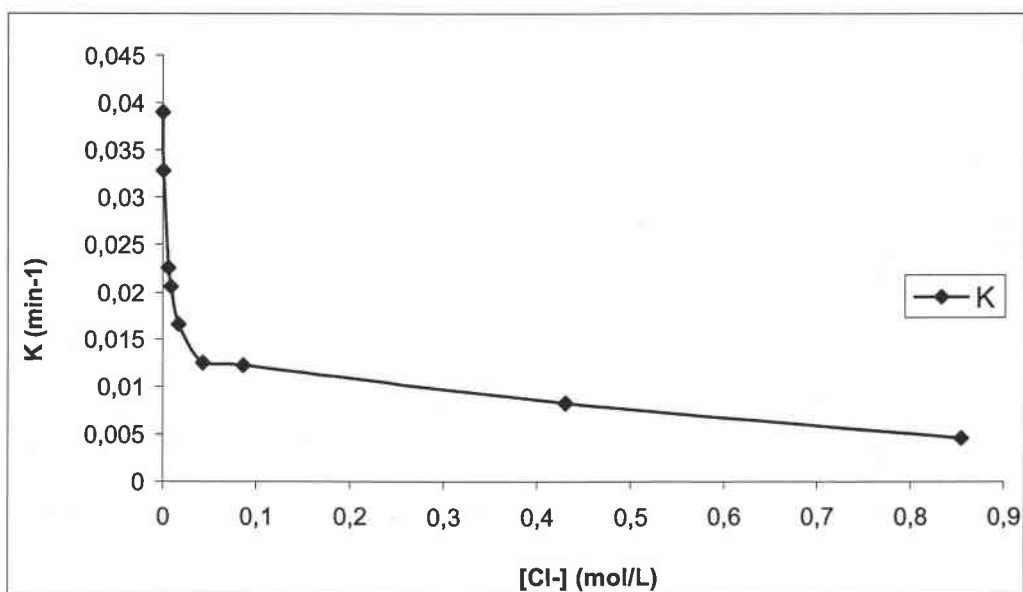


Figure 21 : Influence des ions Cl⁻ sur la constante de cinétique de photodégradation de la benzamide par TiO₂ P25 en suspension.

On peut remarquer que la présence d'ions chlorures va fortement influencer la cinétique de dégradation de la benzamide (figure 21).

En conclusion, la présence d'espèces ioniques, telles que les ions chlorures, limite la cinétique de photodégradation d'espèces organiques non adsorbables à la surface du catalyseur. Les espèces ioniques forment un écran limitant les interactions entre le polluant à dégrader et le photocatalyseur²⁴.

II.2- Préparation, caractérisation et évaluation de l'activité photocatalytique de TiO₂

II.2.1- Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, il existe différentes variétés de TiO₂ commerciales. L'activité photocatalytique du dioxyde de titane varie énormément en fonction de la nature du polluant et de la solution, mais également des propriétés physico-chimiques du catalyseur (telles que la surface spécifique, le Point de Zéro Charge, la concentration en groupements hydroxydes à la surface du TiO₂, ...) ³¹.

Il existe différentes méthodes de synthèse de dioxyde de titane permettant d'obtenir des catalyseurs avec des propriétés physico-chimiques bien déterminées.

Deux techniques de préparation sont décrites dans la littérature : l'oxydation du tétrachlorure de titane^{32,33} et l'hydrolyse de sulfate de titane³². Toutefois, d'autres méthodes de synthèse existent comme l'hydrolyse de TiCl_4 ³⁴, la synthèse à partir d'alkoxyde³⁵, la précipitation d'hydroxyde de titane³⁶, la pyrolyse de citrate de titane³⁷, etc....

Les alkoxydes de titane, $\text{Ti}(\text{OR})_4$ (R est un groupement alkyle), sont des composés organo-métalliques qui ont été largement étudiés³⁸⁻⁴⁰. Les alkoxydes réagissent avec l'eau suivant des réactions d'hydrolyse. Les produits de la réaction sont de l'alcool et de l'ester monohydroxy. L'ester ne peut être isolé car il réagit immédiatement avec l'alkoxyde de départ. L'ajout d'eau permet d'hydrolyser et de condenser le « sol » ainsi formé pour obtenir un composé polymérisé tridimensionnel. Les réactions de polycondensation dépendent de nombreux paramètres et résultent de processus compliqués.

II.2.2- Préparation de TiO_2 par voie sol-gel

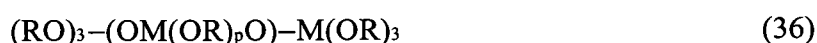
La formation de TiO_2 par voie sol-gel résulte de transformations physiques et chimiques du précurseur (généralement un alcoolate de titane) dans un solvant adéquat et/ou en milieu acido-basique. Des efforts sur le développement de cette technique ont été réalisés pour obtenir des produits de grande pureté et de grande homogénéité⁴¹.

Bradley et coll⁴² ont étudié les réactions d'hydrolyse en fonction du degré d'hydrolyse $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{M}(\text{OR})_n]$, en utilisant des mesures de viscosité et par analyses infra-rouges. Le mécanisme d'évolution des oligomères $[\text{M}(\text{OR})_n]_m$ en oxydes macromoléculaires $[\text{M}_2\text{O}_n]_x$ reposait, par manque d'expérience, sur des bases physiques.

La première étape est l'addition puis l'élimination d'un groupement alcool conduisant à un hydroxyalkoxyde. Le groupement hydroxyle OH est très actif, il est responsable des réactions de polycondensation suivant les réactions suivantes :



Ces réactions de polymérisation conduisent à des chaînes linéaires et tridimensionnelles :



La forme et la taille des particules dépendent fortement des conditions expérimentales. Ces particules peuvent être sphériques ou sous forme de fibres linéaires. Les polymères linéaires (fibres), sont obtenus si le degré d'hydrolyse « h » est plus faible que le nombre de groupements alcoolates « n » pour le titane et le silicium. L'ajout d'eau produit des liaisons tridimensionnelles.

Les réactions d'hydrolyse sont gouvernées par de nombreux facteurs résumés ci-dessous :

- degré d'hydrolyse : $h = [H_2O] / [M(OR)_n]$
 - $h < n$: chaîne, fibre, couche
 - $h > n$: gel, polymère tridimensionnel ;
- nature du métal et polarité des liaisons M-O-C ;
- nombre de groupements alcoolates (la vitesse diminue avec n) ;
- nature de R dans le groupement alcoolate
 - * modifie les complexes moléculaires
 - * la vitesse augmente avec la longueur de la chaîne
 - * sensibilité à l'hydrolyse : $R_{\text{tertiaire}} > R_{\text{secondaire}} > R_{\text{primaire}}$;
- pH : catalyseur acide ou basique ;
- solvant et dilution ;
- température.

Ainsi, il apparaît que l'hydrolyse est favorisée par des métaux électropositifs⁴¹. Ce facteur est important car il détermine la stabilité des oxydes formés. La concentration des espèces inter-agissantes joue un rôle fondamental d'une part dans la détermination de la morphologie moléculaire, mais aussi dans la distribution de taille et les interactions chimiques du polymère.

L'influence du groupement OR est multiple, par exemple, les groupements tertiaires alkoxo responsables de la réduction de l'oligomérisation augmentent la solubilité et favorisent l'hydrolyse.

La polymérisation (linéaire, bi- ou tridimensionnelle) peut être contrôlée par l'encombrement stérique, les propriétés hydrophobes et hydrophiles du ligand dans la sphère de coordination, ainsi que par la polarité de la liaison métal-oxygène. Par exemple, on observe une plus grande réactivité du n-Bu par rapport à OAc dans la sphère de coordination du titane, conduisant à la formation de polymère sous forme de fibre.

La présence de catalyseur acide ou basique, peut avoir un effet sur la vitesse de polymérisation. Des études ont été menées pour corréliser les variables contrôlant la formation chimique de TiO₂ sol-gel⁴³. La forme cristalline de TiO₂ dépend de la température et du traitement thermique⁴⁴. En travaillant sous air, entre 400 et 600°C, la forme anatase est produite (forme la plus efficace en photocatalyse). Le rutile est formé à des températures supérieures à 680°C.

II.2.3- Préparation et caractérisation des TiO₂ préparés au laboratoire

a- Mode opératoire et influence du traitement thermique

Le mode opératoire du TiO₂ sol-gel est schématisé sur la figure 22. On mélange, sous agitation magnétique, le précurseur Ti(O(CH(CH₃)₂))₄ dans de l'éthanol absolu pour obtenir une solution incolore et homogène. L'hydrolyse se fait sous vive agitation et au goutte à goutte. Il se forme une suspension colloïdale qui est centrifugée afin de récupérer Ti(OH)₄. Le

solide est chauffé à 100°C pendant 1 heure pour éliminer le solvant puis on effectue un traitement thermique. La durée du traitement thermique varie de 1 à 40 heures.

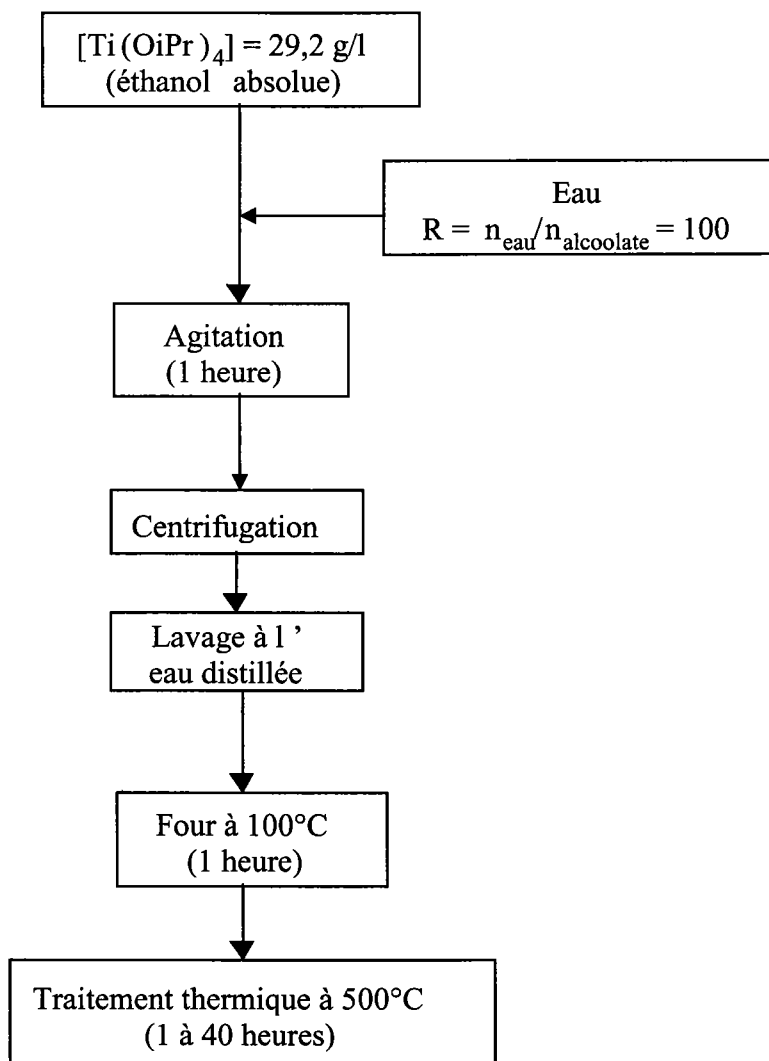


Figure 22 : Synthèse du TiO₂ par la méthode sol-gel.

Pour la synthèse de TiO₂ par la voie sol-gel, le catalyseur obtenu après le passage à l'étuve (100°C) est principalement sous la forme amorphe. Un traitement thermique est nécessaire pour cristalliser le catalyseur sous la forme anatase ou rutile suivant la température utilisée.

La température du traitement thermique contrôle également la taille des pores ainsi que la taille des cristaux de TiO₂. WU⁴¹ et coll. ont montré que la taille des pores de TiO₂ augmente avec la température de calcination. Ils attribuent ce phénomène à la transition de

phase de l'anatase vers le rutile. Cependant, le domaine de température reporté dans les différents articles varie suivant les conditions expérimentales.

Kumar⁴³ et coll. ont étudié la transition de phase du TiO₂. Ils observent la transition anatase-rutile pour un traitement thermique de 8 heures à une température comprise entre 550 et 600°C. Lin⁴⁵ et coll. ont observé cette transition pour une gamme de températures comprises entre 450 et 700°C pendant 30 heures.

Nous avons caractérisé l'influence de la durée du traitement thermique sur la cristallinité du TiO₂ et sur la surface spécifique, puis sur son activité photocatalytique. Nous avons fait varier le temps du traitement thermique de 1 à 40 heures à 500°C.

Durée du traitement thermique (en heures)	Température (en °C)	Surface spécifique (en m ² /g)	Cristallinité de l'anatase
1	100	300	amorphe
5	500	-	signal faible
10	500	67	signal faible
20	500	26	signal moyen
40	500	-	anatase

Tableau 3 : Surfaces spécifiques et cristallinité des échantillons préparés par voie sol-gel.

La cristallinité est mesurée par comparaison de l'intensité du pic de diffraction X de l'anatase pur au produit.

D'après le tableau 3, on constate qu'une augmentation de la durée du traitement thermique provoque une baisse de la surface spécifique. Ces résultats sont conformes aux observations de Zaharescu⁴⁶ et coll.. La cristallinité du TiO₂ préparé dépend beaucoup de la température et du temps de traitement thermique. Ceci peut s'expliquer facilement par élimination des groupements hydroxyles et frittage. En effet, il y a de plus en plus de contractions à la surface du solide du fait de l'élimination des groupements hydroxyles du catalyseur. On peut voir sur les spectres de diffraction de rayons X (figure 23) que la forme anatase devient prépondérante à partir de 20 heures de traitement thermique.

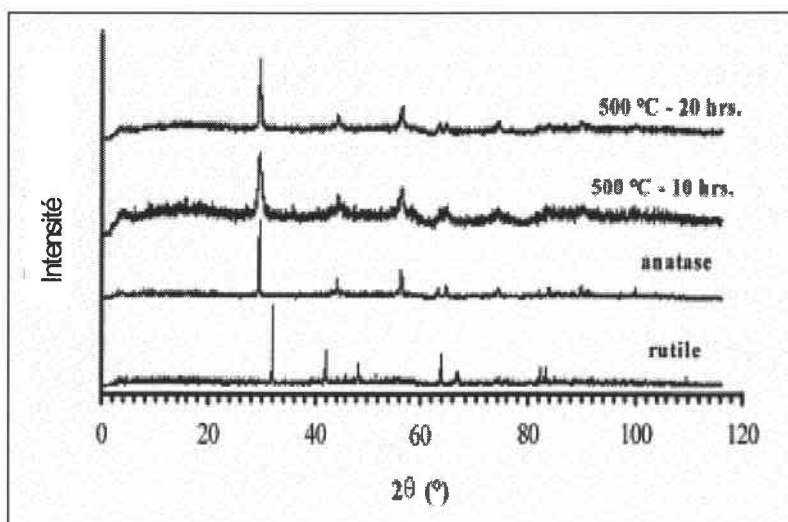


Figure 23 : Spectres de diffractions des rayons X.

b- Evaluation de l'activité photocatalytique

L'influence de la durée du traitement thermique sur l'activité photocatalytique a été évaluée en dégradant une solution aqueuse de benzamide. Les cinétiques de dégradation ont été réalisées avec une concentration en TiO_2 de 1 g/L et pour une concentration en benzamide de 20 mg/L (figure 24).

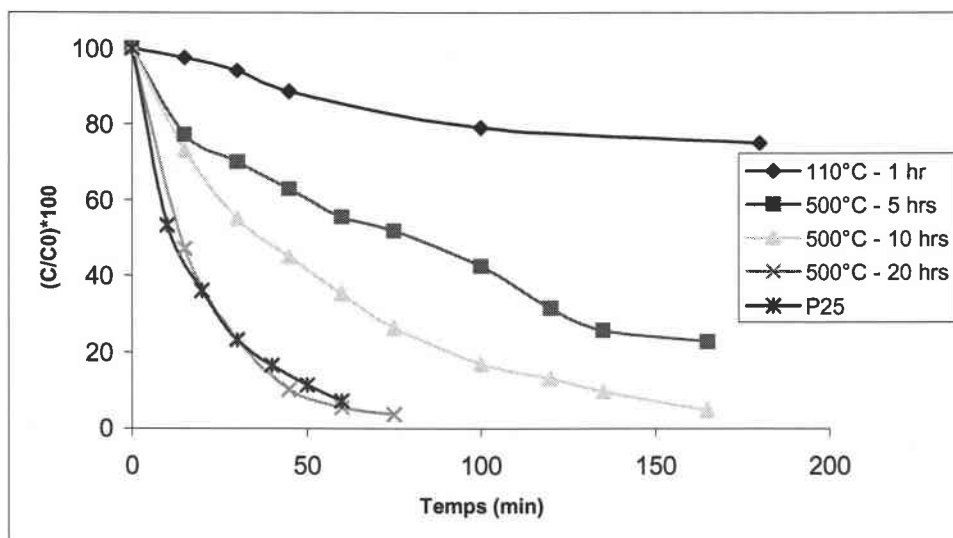


Figure 24 : Influence du traitement thermique sur l'activité photocatalytique du TiO_2 sol-gel.

On peut voir que l'activité photocatalytique des échantillons augmente avec la durée du traitement thermique. Les cinétiques sont de pseudo ordre 1. Une modélisation des courbes permet de déterminer les constantes (K) de vitesse de dégradation de la benzamide (tableau 4 et figure 25).

Durée du traitement thermique (h)	K (min^{-1})
1	$0,2 \cdot 10^{-2}$
5	$0,9 \cdot 10^{-2}$
10	$1,8 \cdot 10^{-2}$
20	$4,5 \cdot 10^{-2}$

Tableau 4 : Influence du traitement thermique sur la constante de vitesse de dégradation.

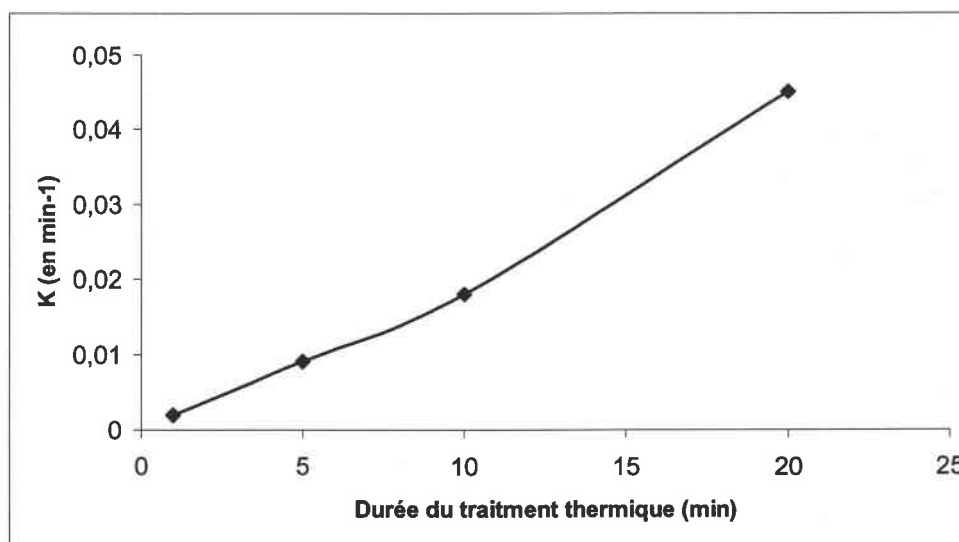


Figure 25 : Influence du traitement thermique sur la constante de vitesse de dégradation.

En conclusion, le meilleur échantillon a une activité photocatalytique identique au TiO_2 P25 qui est le catalyseur de référence. Dans notre cas précis, la surface spécifique a une faible influence. Le facteur le plus important est la cristallinité du semi-conducteur. Le catalyseur le plus efficace est celui qui est le mieux cristallisé (figure 24).

c- Influence de la concentration en alcoolate et du rapport eau/alcoolate

Le rapport molaire eau/alcoolate (R) utilisé dans le procédé sol-gel affecte fortement les caractéristiques des oxydes préparés. Le mécanisme réactionnel de la préparation dépend du rapport R utilisé⁴⁷. Ainsi, trois mécanismes différents sont envisageables. Ces trois mécanismes proposés (figure 26) sont réalisés simultanément pour tous les rapports R employés. Cependant, seulement un est prédominant suivant les conditions opératoires.

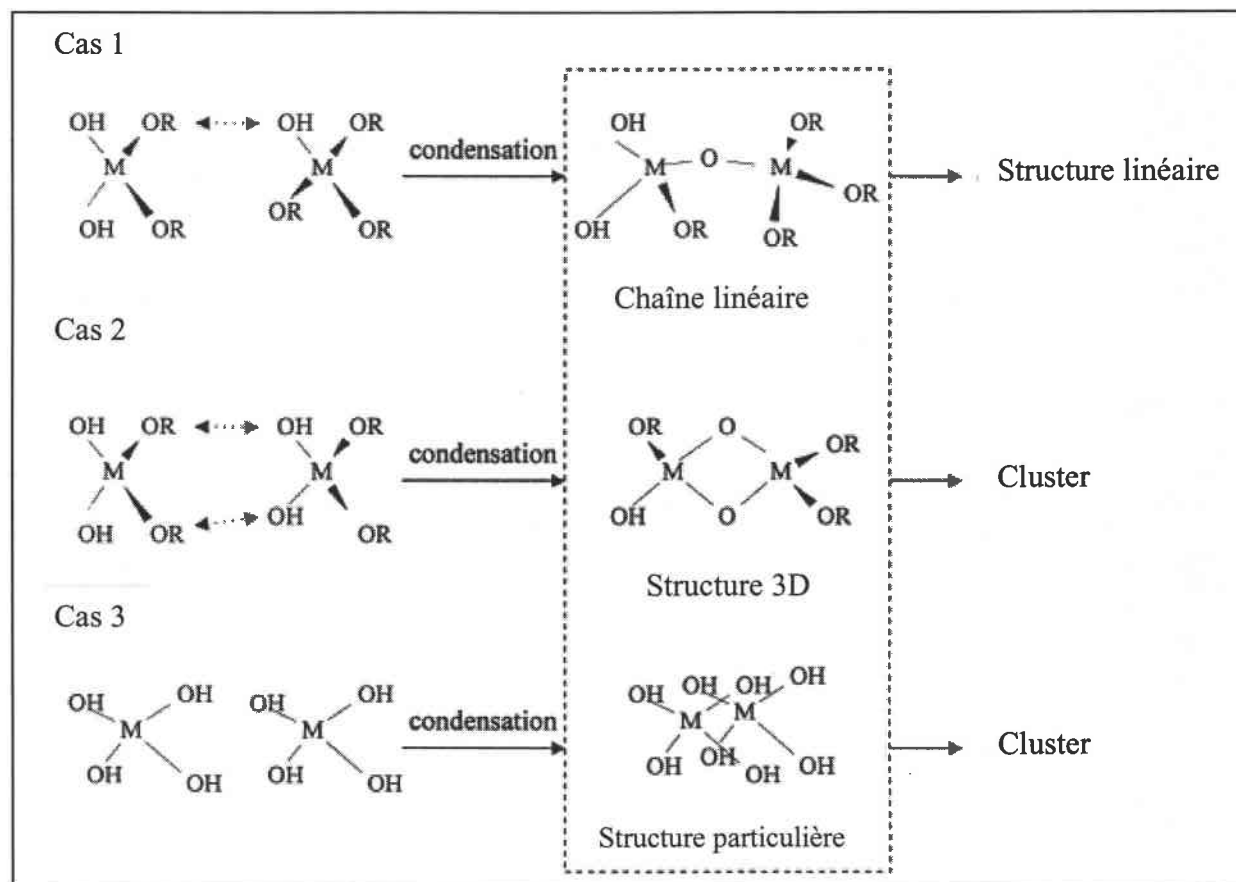


Figure 26 : Influence du rapport eau/alcoolate sur le mécanisme de synthèse sol-gel⁴⁷.

Si le rapport eau/alcoolate R est inférieur aux conditions stoechiométriques, l'hydrolyse est incomplète. Les réactions de condensation conduisent à des structures linéaires (cas 1). Une augmentation du rapport R conduit à plus de réactions nucléophiles entre les groupements hydroxyles et l'eau. Le solide formé dans ces conditions aura une structure 3D (cas 2). Dans le cas 3, les monomères $M(OH)_z$ interagissent entre eux pour former des structures particulières.

Un autre facteur important à contrôler est le pH initial de la solution. A faible pH, les particules formées ont une taille et une surface spécifique plus importantes. Cependant, l'effet du pH sur la morphologie, la surface spécifique et la taille des particules sont beaucoup moins marquée que l'effet du rapport eau/alcoolate.

Pour mettre en évidence l'influence de la concentration initiale en alcoolate et du rapport eau/alcoolate sur l'efficacité photocatalytique du TiO₂, nous avons effectué la série de tests suivants :

Numéro échantillon	[alcoolate] initiale	Rapport eau/alcoolate
1	14,6 g/L	20
2	14,6 g/L	100
3	29,2 g/L	20
4	29,2 g/L	100

Tableau 5 : Variation de la concentration en alcoolate et du rapport eau/alcoolate pour une synthèse de TiO₂ sol-gel.

Ces valeurs correspondent aux meilleurs résultats de synthèse sol-gel obtenus dans la littérature. Sur la figure 27 sont représentées les cinétiques de photodégradation de la benzamide par les échantillons de TiO₂ sol-gel synthétisés en fonction du temps d'irradiation.

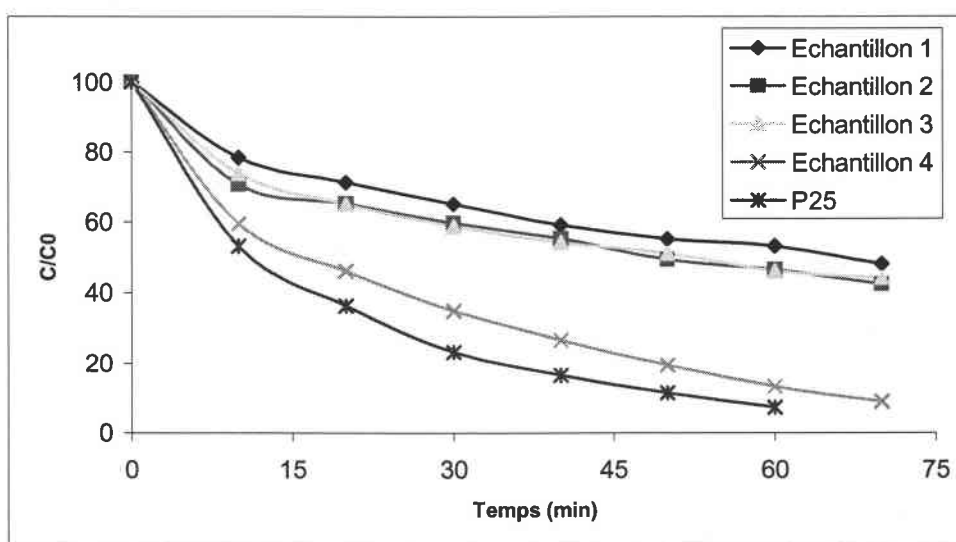


Figure 27 : Dégradation de la benzamide par les différents échantillons.

On peut remarquer que les cinétiques de photodégradation de la benzamide par les différents TiO_2 suivent une cinétique d'ordre 1. Les échantillons 1 à 3 ont des activités photocatalytiques similaires. L'activité de l'échantillon 4 est assez proche de l'activité du TiO_2 DEGUSSA P25.

Pour résumer, il est nécessaire de travailler dans les conditions de l'échantillon 4 pour obtenir un catalyseur d'activité photocatalytique comparable à celle du TiO_2 P25. Il faut donc utiliser une concentration en alcoolate de 29,2 g/L et un rapport eau/alcoolate de 100. Ces résultats sont identiques aux travaux effectués par ZAHARESCU⁴⁶ et coll..

L'utilisation de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau est une technique très prometteuse. Toutefois, la photocatalyse n'est industriellement rentable qu'à partir du moment où le catalyseur est supporté. En effet, l'étape de filtration lors de l'utilisation d'une suspension est le processus le plus coûteux. Pour cette raison, nous avons étudié la synthèse de catalyseur supporté.

Références bibliographiques

- [1] <http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm>
- [2] BLAKE D., MANESS P., HUANG Z., WOLFRUM E., HUANG J., Application of the photocatalytic chemistry of TiO₂ to disinfection and the killing of cancer cells, *Separation and Purification Methods*, 28 (1), 1-50, (1999).
- [3] MAILLARD C., GUILLARD C., PICHAT P., Photodegradation of benzamide in TiO₂ aqueous suspensions, *New Journal of Chemistry*, 16, 821-825, (1992).
- [4] PISCOPO A., ROBERT D., WEBER J. V., Comparison between the reactivity of commercial and synthetic TiO₂ photocatalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 139, 253-256, (2001).
- [5] ZOUARI N., ELLOUZ R., Toxic effect of coloured olive compounds on the anaerobic digestion of olive oil mill effluent in UASB-like reactors, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 66(4), 414-420, (1996).
- [6] BORJA R., MARTIN A., MAESTRO R., LUQUE M., DURAN M.M., Enhancement of the anaerobic digestion of wine distillery wastewater by the removal of phenolic inhibitor, *Bioresource Technology*, 45(2), 99-104, (1993).
- [7] HEREDIA J. B., TORREGROSA J., DOMINGUEZ J., PERES J., Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by UV radiation and by TiO₂/UV radiation : comparison and modelling of reaction kinetic, *Journal of Hazardous Materials*, B83, 255-264, (2001).
- [8] ROBERT D., PARRA S., PULGARIN C., KRZTON A., WEBER J. V., Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface, *Applied Surface Science*, 167, 51-58, (2000).
- [9] CUNNINGHAM J., SEDLAK P., Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO₂ sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 77, 255-263, (1994).
- [10] MINERO C., MAURINO V., PELIZZETI E., Heterogeneous photocatalytic transformation of s-triazine derivatives, *Res. Chem. Intermed.*, 23 (4), 291-310, (1997).
- [11] LIU G., WU T., ZHAO J., HIDAKA H., SERPONE N., Photoassisted degradation of dye pollutants, irreversible degradation of alizarin red under visible light radiation in air-equilibrated aqueous TiO₂ dispersion, *Environmental Science Technology*, 33, 2081-2087, (1999).
- [12] TEURICH J., LINDNER M., BAHNEMANN D. W., Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in aerated aqueous TiO₂ suspensions, *Langmuir*, 12, 6368-6376, (1996).

- [13] HOUAS A., LACHHEB H., KSIBI M., ELALOUI E., GUILLARD C., HERRMANN J. M., Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Applied Catalysis B : Environmental*, 31, 145-157, (2001).
- [14] ROBERT L., Opérations unitaires : adsorption, *Traité de Génie et Procédés Chimiques, Techniques de l'ingénieur*, J 2730
- [15] HIDALGO M. C., COLON G. NAVIO J., Modification of the physicochemical properties of commercial TiO₂ samples by soft mechanical activation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 6013, 1-8, (2002).
- [16] PARRA S., SARRIA V., MALATO S., PERINGER P., PULGARIN C., Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides : metobromuron and isoproturon, *Applied Catalysis B : Environmental*, 27, 153-168, (2000).
- [17] WEITH J. On the use of Langmuir equation in the interpretation of « adsorption » phenomena, *Soil. Sci. Soc. Amer. J.*, 41, 697-702, (1977).
- [18] POSNER A., BOWDEN J., Adsorption isotherms : should they be split, *J. Soil. Sci.*, 31, 1-10, (1980).
- [19] JUNGERS J., Préface par De NAVARE R., Cinétique chimique appliquée, Paris, *edt Technip*, (1958).
- [20] SVERJENSKY D. A., SAHAI N., Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 60 (20), 3773-3797, (1996).
- [21] GUN'KO V. M., ZARKO V. I., LEBODA R., CHIBOWSKI E., Aqueous suspension of fumed oxides : particle size distribution and zeta potential, *Advanced in Colloid Interface Science*, 91, 1-112, (2001).
- [22] SAHAI N., SVERJENSKI D., Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 61 (14), 2801-2826, (1997).
- [23] DAVIS A. P., VOHRA M. S., Adsorption of Pb(II), NTA, and Pb(II)NTA onto TiO₂, *J. Colloid and Interface Science*, 194, 59-67, (1997).
- [24] PISCOPO A., ROBERT D., WEBER J. V., Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds. Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution, *Applied Catalysis B : Environmental*, 35, 117-124, (2001).
- [25] CHEN H. Y., ZAHRAA O., BOUCHY M., Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions, *Journal Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 108, 37-44, (1997).

- [26] OLIVEIRA J. C., MAILLARD C., GUILLARD C., Decontamination of aromatics-containing water by heterogeneous photocatalysis, *Proceeding of the Intern Conf. On Inn., Ind. Progress ans Environment*, 421, (1991).
- [27] OLIVEIRA J. C., MAILLARD C., GUILLARD C., Photocatalytic destruction of hazardous chlorine- or nitrogen containing aromatics in water, *J. Environm. Sci. Health A : Toxic Hazardous Substrance Control*, A28, 941, (1993).
- [28] LOW G., Mc EVOY S., MATTHEWS R., Effect of commun inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated TiO₂, *Environmental Science Technology*, 25, 460, (1991).
- [29] ZHANG F., ZHAO J., SHEN T., HIDAKA H., PELIZZETTI E., SERPONE N., *Applied Catalysis B : Environmental*, 15, 14-, (1998).
- [30] WANG K. H., HSIEH Y. H., WU C. H., CHANG C. Y., *Chemosphere*, 40, 389-, (2000).
- [31] BAHNEMANN D., CUNNINGHAM J., FOX M. A., PELIZZETTI E., PICHAT P., SERPONEN., Photocatalytic treatment of waters, *Aquatic and Surface Photochemistry*, chapitre 4, 261-316, (1994).
- [32] KING R. B., *Encyclopedia of inorganic chemistry*, Wyley, Chichester, 4198, (1994).
- [33] SUYAMA Y., KATO A., *Journal of Am. Ceram. Soc.*, 59, 146, (1976).
- [34] VISCA M., MATIJEVIC E., *J. Coll. Interf. Sci.*, 68, 308, (1979).
- [35] BRINKER C. J., SCHERER G. W., Sol-gel Science : the physics and chemistry of sol-gel processing, *Academic Press*, San Diego, (1990).
- [36] BEKKERMAN L. I., DOBROVOL'SKII I. P., *J. Inorg. Chem.*, 21, 223, (1976).
- [37] VALLET-REGI M., PENA J., *J. Mater. Res.*, 8, 2336, (1993).
- [38] BERNARDS T. N., HULS B. G., VAN BOMEL M. J., Characterisation of sol-gel TiO₂ films by etching, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 10, 193-202, (1997).
- [39] CAMPOSTRINI R., CARTURAN G., PALMISANO L., SCHIAVELLO M. SCLAFANI A., Sol-gel derived anatase TiO₂: morphology and photoactivity, *Materials Chemistry and Physics*, 38, 277-283, (1994).
- [40] VAN BOMMEL M. J., BERNARDS T. N. M., Spin coating of titanium ethoxide solutions; *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 8, 459-463, (1997).

[41] L. Q. WU, P. HUANG, N. XU, J. SHI, Effects of sol properties and calcination on the performance of titania tubular membranes, *Journal of Membranes Science*, 173, 263-273, (2000).

[42] Bradley D. C., *Coord. Chem. Rev.*, 299, 2, (1967).

[43] KUMAR K. P., ZASPALIS V. T., Drying process in the formation of sol-gel derived TiO₂ ceramic membranes, *Journal Non-Cryst. Solids*, 147-148, 375-381, (1992).

[44] PETERSON R. A., WEBSTER F.T., Ceramic membranes for novel separations, *Sep. Sci. Technol.*, 30 (7), 1689-1709, (1995).

[45] LIN H., KOZUA H., YOKO T., Preparation of TiO₂ films on self assembled monolayers by sol-gel method, *Thin Solid Films*, 315, 111-117, (1998).

[46] ZAHARESCU M., CRISAN M., PARLOG C. CRISAN D., DRAGAN N., SIMONESCU L., *Revue Roumaine de Chimie*, 41, 63, (1993).

[47] YU H., WANG S., Effect of water content and pH on gel-derived TiO₂-SiO₂, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 261, 260-267, (2000).

Liste des figures

Figure 1 : Cinétiques de photodégradation de l'acide 4-HBz par les différents TiO ₂	p 60
Figure 2 : Evolution du TOC pour la dégradation de l'acide 4-HBz par les différents TiO ₂	p 61
Figure 3 : Cinétiques de photodégradation de la benzamide par les différents TiO ₂	p 62
Figure 4 : Evolution du TOC pour la dégradation de la Bz par différents TiO ₂	p 63
Figure 5 : Cinétique d'adsorption de l'acide 4-HBz sur TiO ₂ P25	p 72
Figure 6 : Isotherme d'adsorption de l'acide 4-HBz sur TiO ₂ P25	p 73
Figure 7 : Spectre en mode DRIFT de l'acide 4-hydroxybenzoïque adsorbé sur TiO ₂	p 74
Figure 8 : Modification de la charge de surface du TiO ₂ en fonction du pH	p 75
Figure 9 : Influence du pH sur l'adsorption de l'acide 4-HBz sur TiO ₂ P25 en suspension	p 76
Figure 10 : Spectres DRIFT de l'acide 4-HBz adsorbé sur TiO ₂	p 77
Figure 11 : Influence du pH sur la cinétique de photodégradation de l'acide 4-HBz par TiO ₂	p 78
Figure 12 : Répulsion entre la charge de l'acide et la charge de surface du TiO ₂	p 78
Figure 13 : Influence du pH sur l'adsorption et la cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz	p 79
Figure 14 : Influence du pH sur la minéralisation totale de l'acide 4-HBz par TiO ₂	p 79
Figure 15 : Influence du pH sur la cinétique de dégradation de la Bz par TiO ₂ P25	p 80
Figure 16 : Structures de résonance de la benzamide	p 81
Figure 17 : Influence du pH sur la minéralisation totale d'une solution de Bz	p 81
Figure 18 : Influence des ions chlorures sur la cinétique photodégradation de l'acide 4-HBz par TiO ₂ P25 en suspension	p 83
Figure 19 : Evolution des constantes de cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz en fonction de la concentration en ions Cl ⁻	p 84
Figure 20 : Influence des ions Cl ⁻ sur la cinétique de dégradation de la Bz par TiO ₂ P25 en suspension	p 85
Figure 21 : Influence des ions Cl ⁻ sur la constante de cinétique de photodégradation de la benzamide par TiO ₂ P25 en suspension	p 86
Figure 22 : Synthèse du TiO ₂ par la méthode sol-gel	p 90
Figure 23 : Spectres de diffractions des rayons X	p 92

Figure 24 : Influence du traitement thermique sur l'activité photocatalytique du TiO ₂ sol-gel	p 92
Figure 25 : Influence du traitement thermique sur la constante de vitesse de dégradation	p 93
Figure 26 : Influence du rapport eau/alcoolate sur le mécanisme de synthèse sol-gel	p 94
Figure 27 : Dégradation de la benzamide par les différents échantillons	p 95

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Production annuelle de TiO ₂ en 1995	p 58
Tableau 2 : Propriétés physiques des différents TiO ₂ commerciaux et synthétisés	p 58
Tableau 3 : Surfaces spécifiques et cristallinité des échantillons préparés par voie sol-gel	p 91
Tableau 4 : Influence du traitement thermique sur la constante de vitesse de dégradation	p 93
Tableau 5 : Variation de la concentration en alcoolate et du rapport eau/alcoolate pour une synthèse de TiO ₂ sol-gel	p 95

Chapitre III : Photodégradation de molécules organiques par le TiO₂ supporté sur de la fibre de verre.

III.1- Généralités sur les catalyseurs supportés	p 104
III.1.1- Introduction	p 104
III.1.2- Choix de la méthode de préparation	p 106
a- Catalyseurs fixé après synthèse	p 106
b- Catalyseur généré <i>in-situ</i>	p 107
III.1.3- Choix du support	p 109
a- Les supports en verre	p 109
b- Supports autres que le verre	p 114
III.1.4- Conclusion	p 115
III.2- Préparation de catalyseur supporté à partir de TiO₂ DEGUSSA P25 (méthode Saint-Gobain)	p 116
III.2.1- Méthode opératoire	p 116
III.2.2- Caractérisation du dépôt de TiO ₂ P25	p 117
III.2.3- Evaluation de l'activité photocatalytique	p 118
III.3- Préparation de catalyseur supporté à partir de TiO₂ sol-gel	p 121
III.3.1- Méthode opératoirePréparation	p 121
III.3.2- Caractérisation du dépôt de TiO ₂ sol-gel	p 123
III.3.3- Evaluation de l'activité photocatalytique du TiO ₂ supporté	p 124
a- Tests au laboratoire sous rayonnement artificiel	p 124
b- Tests à la Plateforme Solaire d'Almería (Espagne) sous rayonnement solaire	p 125
III.4- Conclusion	p 128

III.1- Généralités sur les catalyseurs supportés

L'utilisation du TiO_2 en suspension dans l'eau pose deux problèmes majeurs : la séparation du catalyseur de l'eau traitée et le recyclage du TiO_2 . La taille des particules de TiO_2 étant de l'ordre de 50 nm, le prix requis pour la séparation rend le procédé difficilement rentable à grande échelle. En effet, l'économie obtenue par l'énergie solaire (en principe gratuite) ne compense pas les surcoûts occasionnés par la filtration du catalyseur¹. La décantation pourrait être une solution mais cela suppose l'utilisation d'énormes réservoirs pour le stockage de la suspension et une utilisation différée de l'eau traitée.

Une des solutions à ce problème consiste à fixer le photocatalyseur sur un support approprié. Des travaux ont été réalisés ces dernières années entraînant d'une part l'utilisation de supports très variés (gel de silice, fibres optiques en quartz, fibre de verre, billes de verre, céramiques, ...) et d'autre part le développement des méthodes de dépôt du catalyseur².

III.1.1- Introduction

On a pu constater qu'un bon support pour le dioxyde de titane doit avoir les propriétés¹ suivantes :

- être transparent aux U.V. ;
- favoriser des liaisons physico-chimiques fortes avec les particules du catalyseur sans avoir d'effet négatif sur la réactivité ;
- avoir une grande surface spécifique ;
- avoir une bonne capacité à adsorber les composés organiques pour être dégradé
- avoir une configuration physique favorisant la séparation solide/eau traitée ;
- faciliter le processus de transfert de masse ;
- être chimiquement inerte.

Plusieurs substrats ont été proposés comme support de catalyseur pour le traitement photocatalytique de l'eau. La plupart des supports sont à base de silice sous forme de plaque de verre, de granulés ou de gel. D'autres études ont été réalisées avec de la fibre optique en quartz, de la fibre de verre, des billes de verre, etc... Des matériaux composites, tels que des

céramiques sous forme de membranes, des monolithes, des zéolithes ou des films en polyéthylène ont également été étudiés.

Concernant le dépôt, les deux conditions suivantes sont impératives :

- il doit y avoir une bonne adhérence catalyseur/support ;
- le processus de fixation du catalyseur ne doit pas perturber l'activité photocatalytique.

La première qualité est essentielle, la jonction catalyseur/support doit résister à la fatigue engendrée par les interactions fluide/particules au sein du réacteur sous peine d'avoir un détachement des particules du support. En d'autres termes, le matériau support/catalyseur doit résister à une certaine abrasion de l'eau qui circule dans le réacteur.

Lorsqu'on essaye de fixer le dioxyde de titane sur un support, l'activité photocatalytique peut être affectée par plusieurs facteurs :

- le changement de la bande GAP de TiO_2 par des liaisons chimiques avec le support et/ou par la taille des particules du film ;
- une altération de la structure cristalline du catalyseur, due au traitement thermique pour le fixer ;
- une diminution de la surface spécifique du catalyseur par formation d'agglomérats, de liaisons avec le support et aussi à cause du traitement thermique ;
- le catalyseur est caché dans les pores du support où les radiations ne peuvent pénétrer.

Deux grandes voies ont été explorées pour fixer TiO_2 sur différents supports. La première consiste à fixer le catalyseur après l'avoir synthétisé. La seconde consiste à générer le catalyseur *in-situ* par un processus sol-gel que nous avons déjà largement décrit dans le chapitre II. Dans les paragraphes suivants, nous allons faire un rapide survol à l'aide d'exemples tirés de la bibliographie sur, d'une part les procédés de préparation de photocatalyseurs supportés et d'autre part sur le choix des supports.

III.1.2- Choix de la méthode de préparation

a- Catalyseur fixé après synthèse

Cette méthode de préparation de catalyseur supporté consiste à fixer le TiO_2 (généralement commercial), dont les propriétés physico-chimiques sont parfaitement déterminées, directement sur le support.

Le schéma classique pour ce procédé peut être décrit comme suit⁴ :

- mélange intime ou contact entre la suspension de TiO_2 et le support ;
- filtration, évaporation ou séparation solide-liquide ;
- lavage et adhésion du catalyseur au support par chauffage ;
- lavage du catalyseur supporté ;
- séchage ;
- calcination à la température appropriée.

L'utilisation de cette méthode de synthèse ne permet pas de connaître précisément les liaisons support/catalyseur. Des interactions électrostatiques sont probables² mais il est également possible que des liaisons chimiques faibles se créent.

Une étude réalisée par Siffert et Metzger⁵ concernant le dépôt de TiO_2 sur fibre de coton a permis de mettre en évidence des forces attractives de Van der Waals qui forment des agrégats de catalyseur. Au contraire, avec des fibres plus petites que le coton, les forces électrostatiques sont prédominantes et les particules sont attachées individuellement.

Quelques modifications ont été étudiées comme, par exemple, l'utilisation de 2-isopropanol comme solvant de suspension pour la fixation sur quartz⁶. La raison de l'utilisation de l'alcool est sa grande volatilité par rapport à l'eau lors de l'évaporation du solvant. Les auteurs obtiennent une bonne stabilité et une activité photocatalytique acceptable pour le catalyseur supporté.

Jackson⁷ et coll. ont introduit des silanes dans la synthèse de catalyseur supporté. Dans le but de nettoyer la mer des rejets d'hydrocarbures, ils ont utilisé du triéthoxysilane pour créer des liaisons entre le catalyseur (la poudre de dioxyde de titane) et les supports (verres

borosilicatés ou aluminosilicatés). Le silane semble créer des liaisons entre les groupements hydroxyles du catalyseur et du support. Pour synthétiser ces catalyseurs supportés, ils placent le triéthoxysilane, le catalyseur et le support à reflux dans de l'acide acétique de grande pureté.

Brezova⁸ et coll. ont une approche différente, ils utilisent une suspension de TiO₂ Degussa P25 dans de l'acétate de polyvinyle. Le réacteur photochimique contient une couche de polymère dans laquelle est dispersée le TiO₂. L'activité photocatalytique de ce système a été évaluée en dégradant une solution d'acide hydroxy-4-benzosulfonique. La cinétique de dégradation est indépendante de la concentration initiale en polluant. Ce résultat est attribué par les auteurs à la diminution de la quantité de sites actifs due à la fixation sur le support.

Un film poreux de dioxyde de titane nano-colloïdal a été préparé par Matthews⁹ et coll. sur verre conducteur, par déposition électrophorétique de Degussa P25. Dans cette approche, la solution colloïdale est obtenue par broyage d'un mélange de TiO₂ et de 2-méthoxyéthanol dans un mortier en céramique, et par dissolution dans le même solvant. Après déposition, le film est chauffé à 500°C sous air.

Vinodgopal et Kamat¹⁰ sont parvenus à construire une électrode optiquement transparente, par dépôt de semi-conducteur sur une plaque de verre conductrice trempée dans une solution sous ultrasons. L'électrode est ensuite chauffée à 400°C. Cette électrode est employée avec succès pour la photodégradation de l'acide orange 7,4-chlorophénol et d'autres colorants pour textile.

Enfin, Tennakone¹¹ et coll. ont étudié la fixation de catalyseur sur des membranes en polymère. Dans leurs travaux, le catalyseur est déposé sur un film en polyéthylène par chauffage. Le film résultant est testé après lavage pour la dégradation de phénol. Les résultats sont très prometteurs.

b- Catalyseur généré in-situ

La formation *in-situ* de TiO₂ déposé sur une surface par procédé sol-gel, peut être le résultat d'une série de combinaisons de transformations physiques et chimiques de

précurseurs tels que les sels de titane (généralement des alcooxydes de titane) dans le solvant adéquat et/ou en modifiant le pH de la solution. Le développement de cette technique a commencé il y a quelques décennies avec la synthèse sur céramique et sur verre de plusieurs oxydes métalliques (tels que Al_2O_3 , SiO_2 et TiO_2) d'une grande pureté et d'une grande homogénéité¹².

Ces céramiques sont le résultat d'une combinaison de procédés comme l'hydrolyse, la polycondensation et le séchage de la suspension colloïdale. La solution d'hydroxyde, obtenue par hydrolyse du sel métallique, est gélifiée puis calcinée. Cette technique est aussi employée dans le développement de films minces d'oxyde d'indium sur verre pour arriver à des propriétés isolantes.

Le procédé général pour la formation de ces oxydes métalliques, soit sur des structures autosupportées ou supportées par couche, peut se résumer comme suit¹³ :

- hydrolyse contrôlée du précurseur ;
- condensation pour former des liaisons M-O-M où M est le métal central ;
- polycondensation avec formation de particules colloïdales (submicromètre), par formation de liaisons multiples M-O-M. La taille des particules est contrôlée en fonction du pH et du rapport eau/alcoolate ;
- gélification par formation de structures tridimensionnelles, avec liaisons et propriétés déterminées par la taille des particules et la dispersion du gel ;
- modelage ou dépôt sur support ;
- déshydratation et densification par traitement thermique jusqu'à 1700°C avec quelques céramiques.

Deux alternatives ont été proposées pour la première étape d'hydrolyse. La première consiste à former un polymère inorganique en ajoutant une faible quantité d'eau et d'alcool à la solution d'alcoolate¹⁴. L'autre méthode consiste à hydrolyser directement dans l'eau le précurseur¹⁵.

Pour la dernière méthode, la peptisation du précipité par acidification devient nécessaire pour obtenir une solution colloïdale stable. Cet effet est une conséquence des charges électriques des particules d'hydroxyde par adsorption de protons. Ainsi, l'agglomération des

particules est évitée. Cette méthode facilite et homogénéise le processus de gélification et permet un dépôt plus cohérent et plus homogène sur le support.

En général, pour déposer un film de TiO_2 , le procédé sol-gel a été adopté en suivant le schéma décrit ci-dessus. Une variante^{4,16-19} de cette méthode consiste à hydrolyser la solution alcoolique colloïdale par un mélange eau/alcool en milieu acide pour obtenir $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Le support est immergé directement dans le sol. Le dioxyde de titane est alors fixé par gélification, évaporation et traitement thermique.

Anderson^{16,20-24} et coll. ont, par exemple, travaillé sur un programme de recherche dont le but était de développer des membranes en TiO_2 supporté et non supporté en utilisant la méthode sol-gel. L'activité photochimique de ces céramiques a été testée en film mince sur un réacteur tubulaire²⁵, sur une plaque de verre recouverte de catalyseur²⁶, sur de la fibre optique²⁷ et des membranes fonctionnant en photoélectrode²⁸. Une partie de leurs travaux consistait à réaliser une étude systématique pour élucider les corrélations entre les variables contrôlant la formation chimique et les propriétés physico-chimiques des membranes résultantes^{13, 22, 29-30}.

III.1.3- Choix du support

a- Les supports en verre

Un des premiers matériaux utilisé comme support est le simple réacteur en verre, probablement à cause de la grande simplicité à coller le TiO_2 à la surface du verre. D'après Zeltner²¹ et coll., l'adhésion forte entre le TiO_2 et le Pyrex peut être attribuée à quelques liaisons réalisées entre les particules de catalyseur et le verre durant le processus de traitement thermique.

Le support en verre peut également être un tube ou un réacteur tubulaire sur lequel on fixe le catalyseur. L'irradiation peut se faire à l'intérieur d'un second tube dans le réacteur ou à l'extérieur du réacteur³¹.

L'utilisation de ces types de réacteurs, les vitesses initiales et les mécanismes réactionnels (cinétiques de Langmuir-Hinshelwood) ont été étudiés pour une vingtaine de polluants organiques dans l'eau. Parmi ces polluants, on trouve des composés chlorophénoliques, des insecticides organiques, l'acide formique, l'anthracène et des colorants organiques².

Des billes de verre (3 mm de diamètre) ont aussi été étudiées comme support de catalyseur. Elles ont été testées à l'intérieur d'un tube où circule, en débit continu, la solution à traiter. L'irradiation se fait à partir de l'extérieur. Dans ce dernier cas, l'auteur³¹ rapporte un détachement du catalyseur durant le processus de dégradation, entraînant une diminution de l'activité photocatalytique. Ainsi, il a été montré⁴ en comparant les deux méthodes de préparation du catalyseur supporté (dépôt de TiO₂ Degussa P25 et dépôt de TiO₂ sol-gel préparé à partir de tetra-isobutoxide de titane) que le dépôt de TiO₂ P25 est plus stable mécaniquement mais que l'activité catalytique est moins importante que par le procédé sol-gel. Par contre, ces résultats sont en contradiction avec les résultats de Dorion¹⁷ et coll. qui montrent exactement l'inverse pour des tests similaires de dépôt de dioxyde de titane sur plaque de verre.

Cependant, les résultats contradictoires de ces deux publications doivent être pris très au sérieux, la vitesse de réaction photocatalytique avec le catalyseur fixé est déterminée sous des conditions où les catalyseurs accroché et non accroché sont présents dans le réacteur.

Une application originale de catalyseurs supportés est la dégradation photocatalytique d'hydrocarbures à la surface de l'eau de mer³². Le but de cette opération est de photodégrader *in-situ* à l'aide de catalyseurs flottant à l'interface eau/huile. Des billes de verre de faible densité pourraient être un bon support de catalyseur. Dans cette perspective, Jackson⁷ et coll. et Schwitzgebel³³ et coll. ont étudié les performances de ces microbilles. La photodégradation de l'éthanol et de plusieurs oléofines a été testée. De même que des microbilles d'aluminosilicate peuvent également servir de support pour la photodégradation de ces composés.

Nair³⁴ et coll. ont étudié différentes méthodes de dépôt : à partir de TiCl₄ par dépôt en phase vapeur, par la méthode sol-gel et différentes techniques de dépôt par chauffage à partir de catalyseur non synthétisé. Seules les deux dernières techniques conduisent à une activité

photocatalytique stable après deux jours d'irradiation. La présence d'eau superficielle à la surface du verre favorise la fixation du catalyseur quand la méthode de dépôt en phase vapeur est utilisée. Un pré-traitement à 400°C est nécessaire pour produire un catalyseur actif.

En se basant sur des images de microscopie électronique à balayage, Jackson⁷ et coll. ont montré une différence significative dans les dépôts obtenus par des voies différentes. Par exemple, quand un préchauffage est utilisé, le film est presque homogène. Les films obtenus par voie sol-gel et en phase vapeur sont irréguliers et conduisent à une taille des particules aléatoire (agrégats dans le premier cas et entre 0,5 et 1 micron dans le deuxième cas).

1) Fibre optique et tube en quartz

Ces supports pour les réacteurs photocatalytiques ont été développés par Hofstadler et Bauer³⁵, Bauer³⁶, et Peill et Hoffmann^{37,38}. Dans le dispositif de Hofstadler et Bauer, la lumière est conduite à l'intérieur de la fibre en silice recouverte de TiO₂ préparé par voie sol-gel, le tout placé dans un tube en verre. Les phénomènes de réflexion/réfraction successifs à l'interface fibre/TiO₂ génèrent une excitation du catalyseur.

Peill et Hoffmann ont conçu un chemin optique avec un ensemble de fibres à l'intérieur d'un réacteur permettant, via des phénomènes de réfraction, une activation des particules de catalyseur sur la fibre. Le TiO₂ est fixé sur la fibre par trempage dans une solution concentrée de TiO₂ Dégussa P25, puis par chauffage entre 200 et 500°C.

Ces systèmes photochimiques sont testés en suivant la dégradation du 4-chlorophénol. L'étude de Hofstadler et Bauer a porté sur l'influence de l'intensité du champ quantique, sur la longueur d'onde de la lumière, sur la température, sur l'ajout de peroxyde d'hydrogène et sur le flux de solution. Une faible longueur d'onde (comprise entre 280 et 320 nm), une température comprise entre 10 et 60°C et l'addition de peroxyde d'hydrogène favorisent fortement la vitesse de réaction ; la variation du flux de solution à traiter n'affecte que très peu le champ quantique. En comparaison avec une suspension de catalyseur, l'auteur rapporte de meilleurs résultats avec le catalyseur supporté. Cependant, ces résultats ne sont pas obtenus dans des conditions expérimentales exactement identiques. Le film de catalyseur est rapporté comme très stable, sans changement appréciable de l'activité photocatalytique.

Dans une autre étude, l'angle d'irradiation à l'intérieur de la fibre³⁷ et la distribution de la lumière en fonction du diamètre de la fibre³⁸ sont les paramètres utilisés par Peill et Hoffmann pour calculer l'efficacité quantique (laquelle est dite être identique à celle d'un réacteur avec une suspension de catalyseur sous des conditions expérimentales identiques). L'efficacité quantique est définie par les auteurs comme le ratio entre la vitesse de réaction initiale et le nombre de radiations absorbées par le catalyseur. Ils en déduisent qu'il y a un compromis entre la surface minimale de film et l'efficacité que possède le film mince à absorber un maximum de photons réfractés.

Une approche différente, mais pour un concept similaire, est proposée par Tada et Honda³⁹ sur les performances d'un film mince de TiO₂ sur tige de quartz de 10 mm de diamètre, fonctionnant comme guide de lumière interne. En utilisant le procédé sol-gel, ils obtiennent un film de catalyseur d'une épaisseur d'environ 100 nm, dont l'activité photocatalytique est mesurée en suivant la photodéposition de platine (à la surface du catalyseur) et par la vitesse de décarboxylation de l'acide acétique. Cette efficacité, définie comme le rapport entre la vitesse de réaction et la masse de catalyseur, est rapportée être 50 fois plus grande (pour la photodéposition de platine) que celle obtenue par un réacteur avec du TiO₂ P25 en suspension.

Des analyses MEB, MET et DRX ont montré que le film de catalyseur est constitué essentiellement d'anatase dont les particules ont une taille moyenne 50 nm (très peu de particules inférieures à 5 nm). La surface spécifique est 3 fois plus importante que pour le TiO₂ P25. Le platine déposé sur le film de TiO₂, caractérisé par MEB et XPS, est très dispersé à la surface du catalyseur et les particules sont inférieures à 2 nm.

Tada et Honda³⁹ ont montré dans leur article qu'une efficacité significative permet la décarboxylation de l'acide acétique par le catalyseur photodopé au platine. Un comportement similaire est rapporté par Aguado et Anderson²⁶ dans la dégradation de l'acide formique.

L'augmentation de l'effet est attribuée à la diminution de la recombinaison des paires trous/électrons par le métal à la surface³⁹. Cependant, cette augmentation apparaît être plus accentuée pour le catalyseur supporté que pour une suspension de catalyseur. De plus, pour le TiO₂ supporté sur le quartz en tube, l'efficacité augmente avec la quantité de platine et atteint un plateau pour une quantité de 16% en masse de métal déposé. Pour un système en

suspension, la même tendance est observée mais la vitesse de réaction atteint le maximum pour une quantité de 2% en masse de platine déposé. De plus, l'efficacité diminue quand la quantité de platine augmente à la surface du catalyseur.

Ceci s'explique de la façon suivante, pour le catalyseur fixé sur le tube en quartz, le platine n'interfère pas sur l'irradiation du TiO_2 ; au contraire, pour une suspension de TiO_2 , le platine libre rend opaque la suspension irradiée.

2) Sable et gel de silice

Des études avec du dioxyde de titane supporté sur du sable de plage ont été réalisées par Matthews et McEvoy⁴⁰, sous irradiation U.V. et sous irradiation naturelle⁴¹. La dégradation du phénol et d'un colorant organique a été testée. Le catalyseur n'a subi aucun détachement après plusieurs jours de réaction. La cinétique de dégradation est 3 fois plus faible qu'une suspension de catalyseur. La limitation du transfert de masse dans le premier cas est la raison de ce ralentissement.

Haarstrisch⁶ et coll. ont étudié le comportement de sable en quartz commercial, sur lit fluidisé, pour la photodégradation du 4-chlorophénol et de l'acide para-toluène sulfonique. Ils ont utilisé la méthode de dépôt avec du catalyseur déjà synthétisé. Une bonne stabilité du TiO_2 est rapportée pour un temps de réaction long de 2 heures. Aucune comparaison d'efficacité n'est donnée dans l'étude.

Le gel de silice a été étudié comme support de catalyseur par Matthews⁴² dans un photoréacteur tubulaire pour la destruction de plusieurs composés organiques tels que : la fluoréscine, l'acide salicylique, le phénol, le 4- et 2- chlorophénol, le 2-naphtol et le catecol. Le catalyseur a été fixé par chauffage à 368K sans calcination.

3) Fibre de verre

La fibre de verre comme support de catalyseur a été étudiée avec grand intérêt. Murabayashi⁴³ et coll. ont utilisé ce matériau comme support en décomposant thermiquement l'isopropoxyle de titane. L'activité photocatalytique a été mesurée en photodégradant une

solution aqueuse de chloroforme. Des analyses en MEB et EPMA ont permis de supposer des liaisons chimiques entre le TiO_2 et SiO_2 . Brezova^{44,45} et coll. ont montré que la fibre de verre commerciale permet d'obtenir un dépôt stable de TiO_2 à partir du procédé sol-gel. Le catalyseur supporté a été testé pour la photodégradation d'une solution de phénol. Ils observent une activité comparable à celle d'une suspension de P25. Cependant, une diminution de l'activité photocatalytique est notée durant une utilisation répétée pour les dégradations. Cette diminution qui devient significative après 20 heures d'utilisation est attribuée par les auteurs à une saturation de la surface du TiO_2 par les produits intermédiaires. Ces produits peuvent être éliminés par régénération.

Dans les travaux réalisés par Matthews⁴⁶ et coll., le dioxyde de titane est fixé sur de la fibre de verre placée dans un réacteur tubulaire pour dégrader l'acide salicylique, le phénol et les chlorophénols. Le TiO_2 est déposé par immersion de la fibre dans une suspension de P25.

De bonnes performances sont reportées par Pugh⁴⁷ et coll qui ont essayé la fibre de verre comme support pour la dégradation d'atrazine sous irradiation artificielle et naturelle.

b- Supports autres que le verre

Pour obtenir une bonne efficacité photocatalytique il est nécessaire d'avoir une grande surface de contact entre la molécule à dégrader et le photocatalyseur. Cette grande surface de contact peut être obtenue en fixant le catalyseur sur un support à très grande surface spécifique.

Plusieurs possibilités sont offertes pour obtenir des surfaces spécifiques importantes. Tennakone⁴⁸ et coll. ont utilisé un film de polyéthylène comme support de TiO_2 . Deux cas ont été étudiés : le dépôt de catalyseur à la surface du film et l'incorporation du TiO_2 dans le film. Dans ces deux cas, les auteurs observent une bonne activité photocatalytique pour la dégradation d'une solution de phénol. Toutefois, le polymère est également dégradé par le TiO_2 même si la cinétique de dégradation est très lente.

Shimizu⁴⁹ et coll. ont utilisé l'argile (saponite, mica et montmorillonite) comme support de TiO₂. Le matériau final possède une surface spécifique comprise entre 300 et 400 m²/g suivant l'argile de départ.

Hsien⁵⁰ et coll. ont utilisé des zéolithes (NaY et Na mordenite). La surface spécifique des matériaux obtenus est comprise entre 200 et 800 m²/g suivant la quantité de TiO₂ ajouté. Les auteurs observent un déplacement de la bande GAP de 3,0 à 3,3 eV suivant la quantité de TiO₂ à la surface du zéolithe. Ces composés ont permis la dégradation du benzène et du phénol.

Pour les deux exemples cités ci-dessus, l'activité photocatalytique des composés est inférieure à l'activité photocatalytique du TiO₂ P25 initial. Toutefois, l'élimination du polluant est plus rapide pour le catalyseur supporté du fait de l'adsorption de celui-ci à la surface du support. D'autres auteurs ont travaillé sur l'utilisation de zéolithes⁵¹, de monolithiques^{52, 53} et d'hydroxyapatites^{54, 55} comme support de TiO₂.

III.1.4- Conclusion

Pour conclure cette bibliographie, nous avons vu qu'il existait deux méthodes principales de préparation de TiO₂ supporté :

- la synthèse de TiO₂ (ou utilisation de catalyseurs commerciaux) et ensuite dépôt sur le support ;
- la synthèse *in situ* du dioxyde de titane en présence directe du support.

En ce qui concerne le type de support, ils sont nombreux et variés. Néanmoins, quelques uns semblent se dégager :

- support en verre (fibres, plaques, billes,...)
- charbons activés
- silice et alumine

Une partie de notre travail a été effectuée en collaboration avec le Centre de Recherche d'Aubervilliers du Groupe Saint-Gobain. L'activité principale de ce groupe étant centré sur le

verre, c'est tout naturellement que le choix du support s'est dirigé vers la fibre de verre ou plus précisément sur des voiles de fibres de verre.

Avec Saint Gobain Recherche (SGR), nous avons décidé au laboratoire d'utiliser le procédé sol-gel pour préparer des catalyseurs supportés. Tandis que de leur côté, SGR préférait utiliser le TiO_2 DEGUSSA P25 pour le fixer directement sur le support.

Une partie de notre travail consistait également à évaluer les propriétés photocatalytiques de leurs matériaux.

De plus, grâce à notre participation à deux projets européens (*E.U. Training and Mobility for Researchers Program, Project : Innovative Training Horizons in Applied Solar Thermal and Chemical Technology*, en 1998 et *Improving Human Potential E.U-DGXIII* en 2002), nous avons obtenu des financements qui nous ont permis de tester nos catalyseurs sur les photoréacteurs de la Plateforme Solaire d'Almería en Espagne.

III.2- Préparation à partir de TiO_2 Degussa P25 (méthode Saint Gobain)

III.2.1- Méthode opératoire

La suspension de dioxyde de titane est préparée à partir de TiO_2 P25 et d'agents liants en milieu aqueux. La concentration en TiO_2 est fixée à 10 g/L. Les voiles de fibres de verre sont trempés dans la solution puis, ils sont chauffés à 80°C pendant 30 minutes (figure 1).

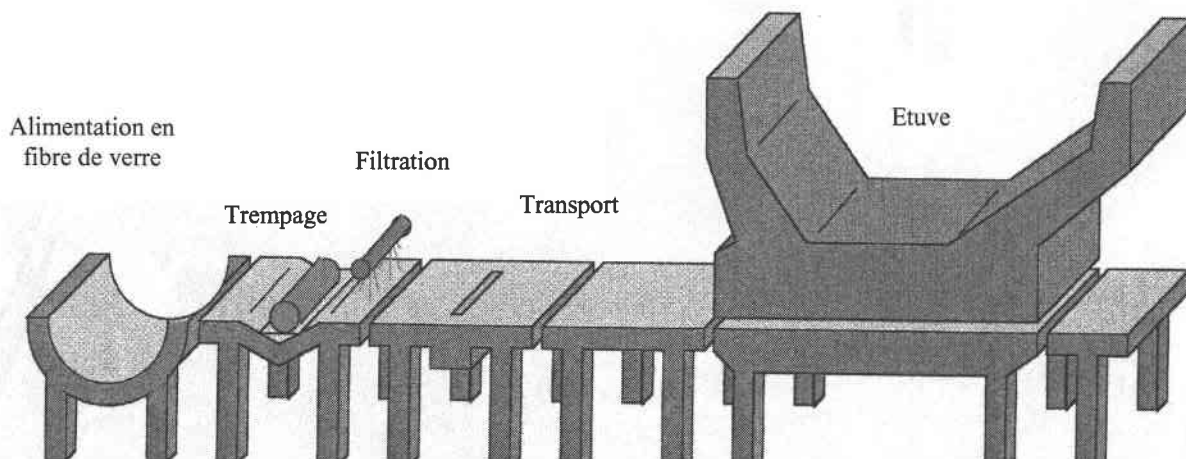


Figure 1 : Dépôt de TiO_2 P25 sur fibre de verre.

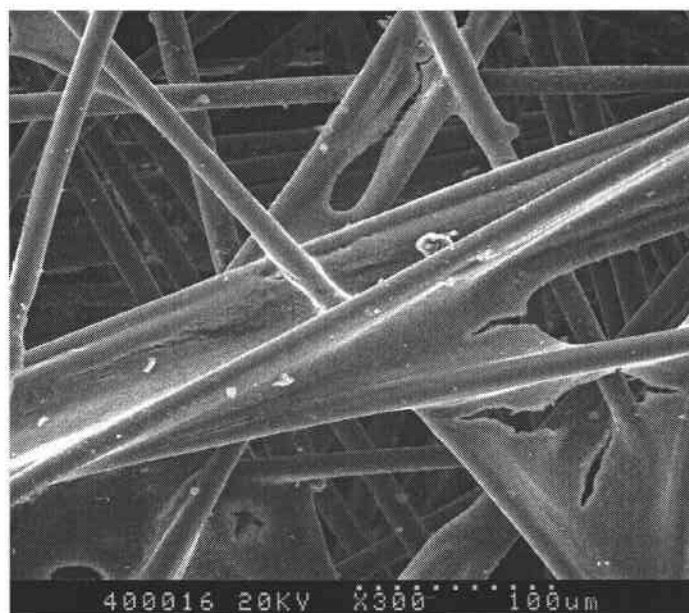
La quantité de TiO_2 fixée est déterminée par titration, et varie entre 2 et 10% en masse. Afin d'obtenir différents matériaux, plusieurs facteurs ont été modifiés notamment la concentration en catalyseur et la vitesse de déroulement du voile de fibre de verre dans la suspension.

L'activité photocatalytique est déterminée par dégradation d'une solution aqueuse de benzamide. Les expériences sont réalisées dans un bécher de 500 mL contenant 200 mL d'une solution à 20 mg/L de benzamide. Une lampe au Xénon de 400 W permet d'irradier la solution. Le catalyseur supporté est introduit par l'intermédiaire d'un voile de fibre de verre de 10 cm de diamètre placé au fond du bécher.

La dégradation de la benzamide est suivie par HPLC après injection de 20 μL d'échantillon irradié (préalablement filtré). Le solvant est un mélange eau/acétonitrile (90/10), le débit est fixé à 1 mL/min, la colonne est de type apolaire C18. L'appareil utilise un détecteur à barrettes de diodes.

III.2.2- Caractérisation du dépôt de TiO_2 P25

Les échantillons obtenus ont été analysés par microscopie électronique à balayage au Service Commun de Microanalyse de la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy I (figure 2).



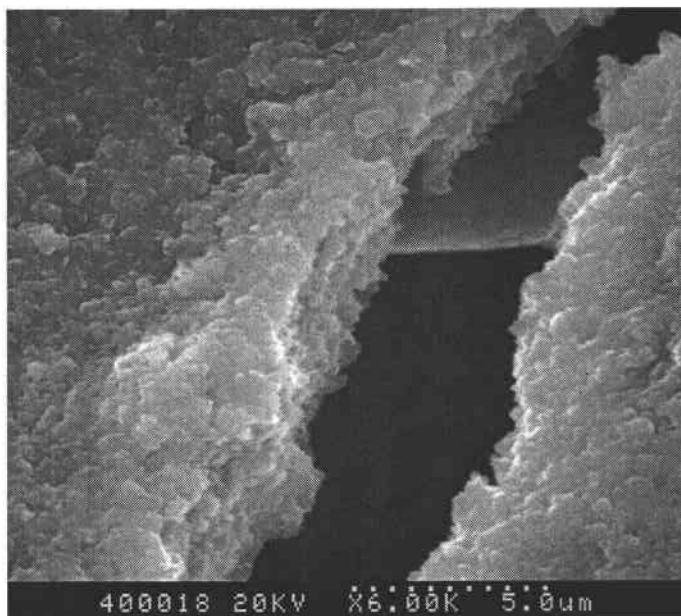


Figure 2 : Répartition du TiO₂ P25 à la surface de la fibre de verre.

Sur ces photos, on observe une bonne répartition du TiO₂ P25 sur l'ensemble des fibres. L'avantage de l'utilisation de telles fibres par rapport à des plaques est que l'on dispose d'une surface beaucoup plus importante pour la même masse de verre. De plus, les voiles permettent une utilisation beaucoup plus souple (pliages, découpages, ...). On a ainsi observé une bonne fixation du TiO₂ sur le support.

III.2.3- Evaluation de l'activité photocatalytique

L'activité photocatalytique des échantillons a été évaluée en dégradant de la benzamide. Ce polluant a été choisi car on connaît bien son comportement en présence de TiO₂ sous irradiation.

Nous avons testé trois échantillons fournis par SGR. La méthode exacte de préparation de ces voiles ne nous a pas été communiquée. Nous avons seulement le pourcentage en masse de TiO₂ (tableau 1) :

	Voile 1	Voile 2	Voile 3
%m TiO ₂ P25 supporté	7,3	1,5	5,7

Tableau 1: Pourcentage de catalyseur supporté sur les voiles de fibre de verre.

L'efficacité du voile fraîchement préparé est très faible (figure 3). En fait, il est nécessaire d'effectuer une étape d'activation de l'ensemble « fibre+TiO₂ » brut. Pour cela, il suffit de l'irradier dans de l'eau distillée pendant 2 heures. Ce processus permet d'éliminer par photodégradation les traces de composés organiques encore présents sur la fibre. Ces produits sont issus de la fixation du catalyseur sur la fibre (liants, surfactants, ...). Sur la figure 3, on voit facilement l'intérêt d'un tel lavage.

De plus, après une première utilisation, on peut rincer, sécher et réutiliser un même morceau de fibre sans que son efficacité pour la dégradation de la benzamide ne soit affectée (figure 3). Ce résultat est très important dans l'optique d'une utilisation commerciale à plus grande échelle (recyclage facile et réutilisation du matériel).

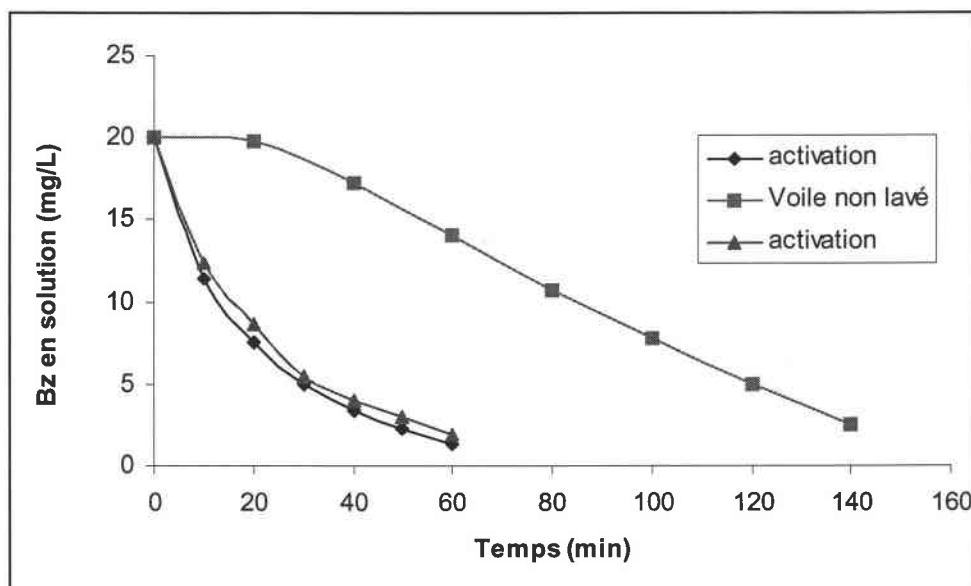


Figure 3 : Influence du lavage des voiles sur la cinétique de dégradation de la benzamide.

Dans un deuxième temps, nous avons testé les 3 échantillons fournis par SGR dans des conditions expérimentales strictement identiques (la concentration en TiO₂ par volume de solution à traiter est la même : [TiO₂] = 0,1 g/L). La surface de fibre a été la même pour les différents échantillons ainsi que la quantité de TiO₂ en solution. Pour maintenir la concentration en TiO₂, nous avons fait varier le volume de solution à dégrader. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4 :

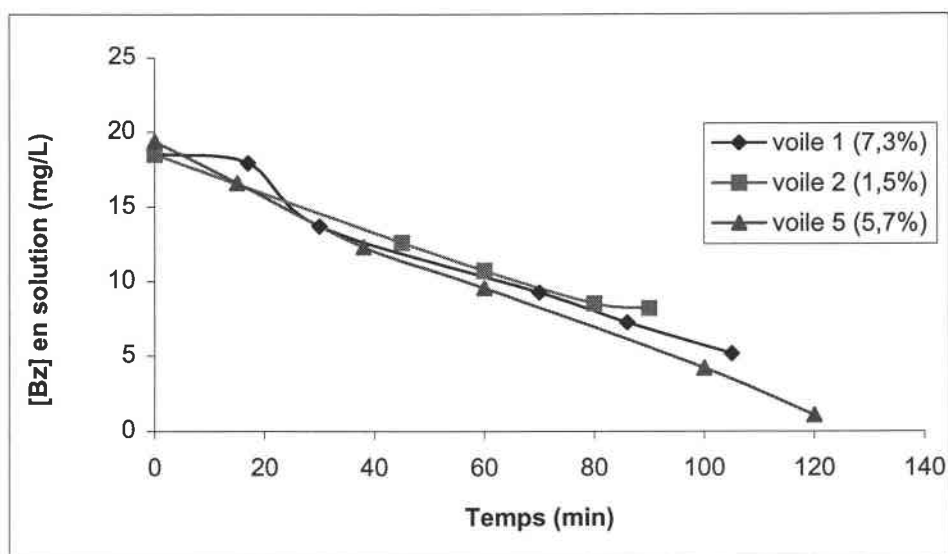


Figure 4 : Dégradation de la benzamide par TiO_2 P25 supporté sur fibre de verre.

On peut voir que la dégradation de la benzamide suit une cinétique de pseudo ordre 1. La première étape conduit à la formation de benzamide hydroxylée. Avec une cinétique d'ordre 1, il est facile de calculer la constante de vitesse de réaction k (en min^{-1}). La dégradation de la benzamide est mesurée pour une concentration en TiO_2 fixée à 0,1 g/L. Nous pouvons conclure que les cinétiques de dégradation sont les mêmes pour les trois échantillons.

Pour une certaine quantité de TiO_2 fixée sur un voile de fibre de verre, la variation de l'activité photocatalytique (exprimée par la vitesse de dégradation de la benzamide) en fonction de la fraction de TiO_2 dans le réacteur, est représentée sur la figure 5.

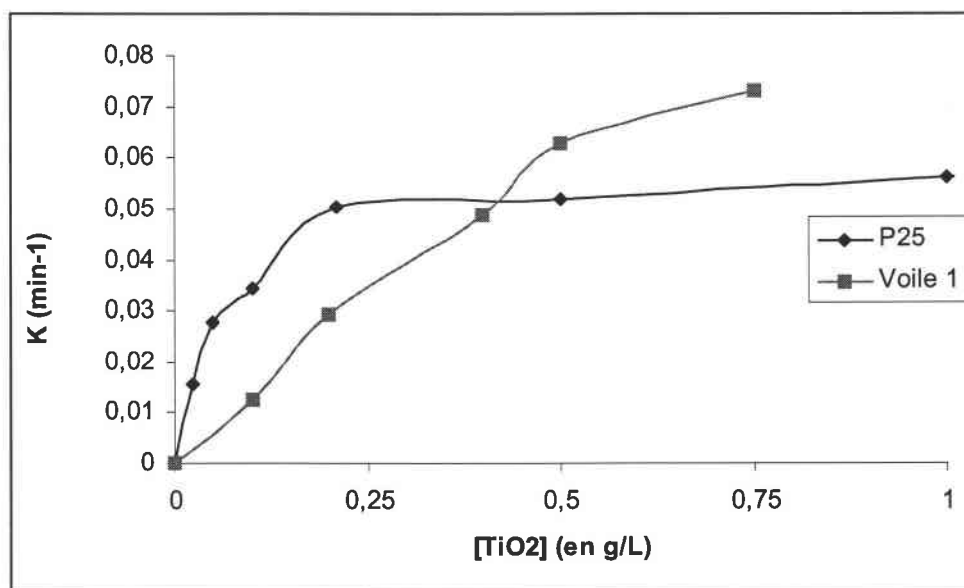


Figure 5 : Influence de la concentration en TiO_2 sur la dégradation de la benzamide.

Quatre facteurs jouent un rôle important dans l'utilisation de TiO_2 supporté :

- la dispersion de la lumière par la fibre de verre ;
- l'absorption et la dispersion des U.V. par le film de TiO_2 ;
- la diminution de la surface spécifique ;
- la surface irradiée.

Il a ainsi été montré que l'efficacité optimale est réalisée sous des conditions très différentes par rapport à une suspension de catalyseur. Pour les expériences avec du TiO_2 en suspension, la vitesse de dégradation montre une variation linéaire jusqu'à une concentration de 0,2 g/L de catalyseur. Ensuite, il y a une saturation de la constante de cinétique à une valeur de $0,5 \text{ min}^{-1}$.

Dans le cas de catalyseur supporté, la saturation est obtenue pour une concentration de 0,6 g/L de TiO_2 et la constante de vitesse atteint $0,7 \text{ min}^{-1}$.

En conclusion, une étape d'activation est nécessaire pour obtenir un catalyseur plus actif et des résultats plus reproductibles. La constante de vitesse de dégradation est indépendante de la quantité de catalyseur fixé sur la fibre de verre (dans notre cas). Pour une concentration de 0,4 g/L de TiO_2 , l'activité photocatalytique du catalyseur supporté est identique à celle de la suspension.

Ces résultats sont prometteurs car on a pu démontrer que le catalyseur supporté peut être facilement réutilisable et possède une activité photocatalytique comparable à une suspension dans certaines conditions. Ces travaux ont été publiés dans « Journal of Materials Science Letters »⁵⁶.

III.3- Préparation de catalyseur supporté à partir de TiO_2 sol-gel

III.3.1- Méthode opératoire

Le début de la préparation du sol-gel est identique à la synthèse du TiO_2 décrite dans le chapitre II.2. On utilise le même précurseur à savoir le tétrapropoxylate de titane que l'on

dissout dans de l'éthanol absolu. L'hydrolyse est ensuite réalisée sous vive agitation en ajoutant goutte à goutte de l'eau. On obtient ainsi une suspension colloïdale dans laquelle on trempe le voile de fibre de verre pendant dix minutes. Le voile est ensuite séché dans une étuve à 110°C pendant une heure. Enfin, l'ensemble est calciné au four à 500°C durant 20 heures pour obtenir la cristallisation du TiO₂ sous la forme anatase.

Il est nécessaire de ne pas dépasser les 500°C car au-delà, la fibre de verre n'est plus stable (recommandation de SGR). Le schéma du mode opératoire est repris dans la figure 6.

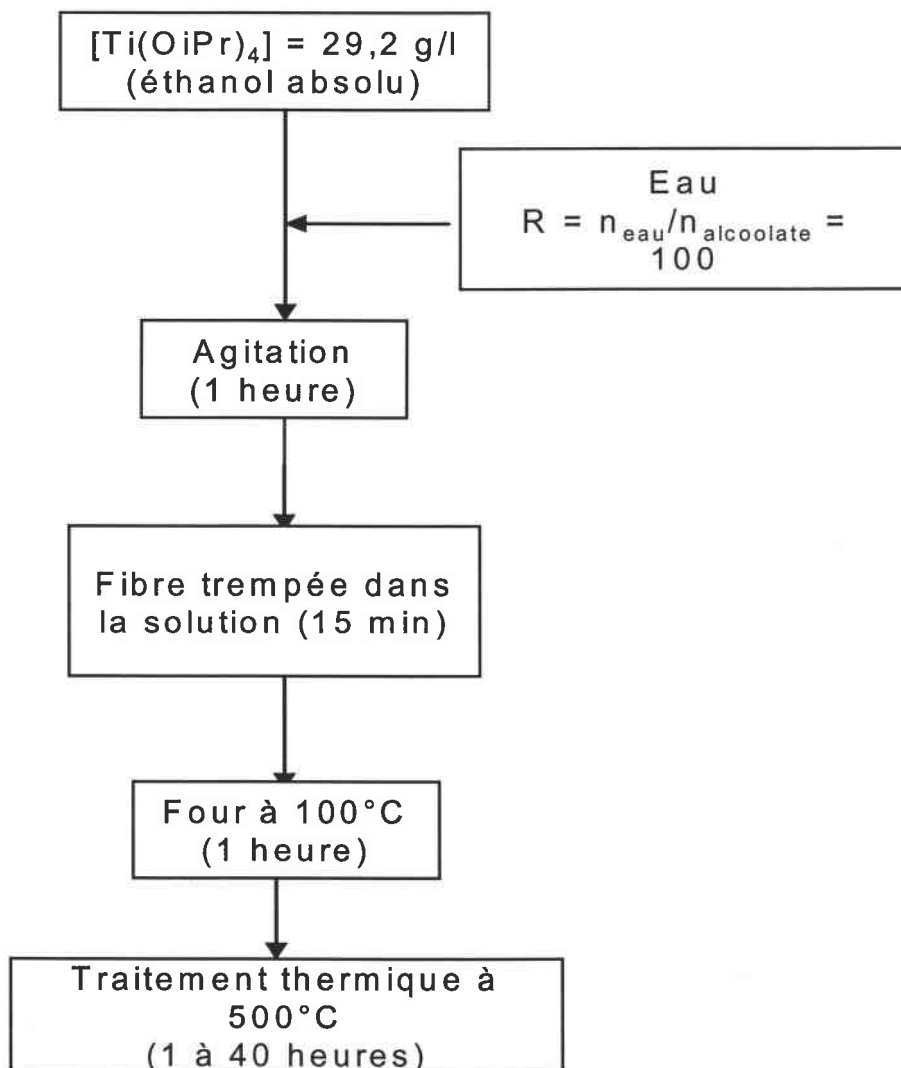


Figure 6 : Synthèse de TiO₂ sol-gel supporté sur la fibre de verre.

III.3.2- Caractérisation du dépôt de TiO_2 sol-gel

Les clichés effectués au microscope électronique à balayage (figure 7), nous montrent une certaine « inhomogénéité » du TiO_2 à la surface des fibres. Il y a formation d'agrégats de différentes tailles inégalement répartis à la surface du voile. Néanmoins, on a pu constater une bonne fixation du TiO_2 , suffisante pour faire des tests de photodégradation.

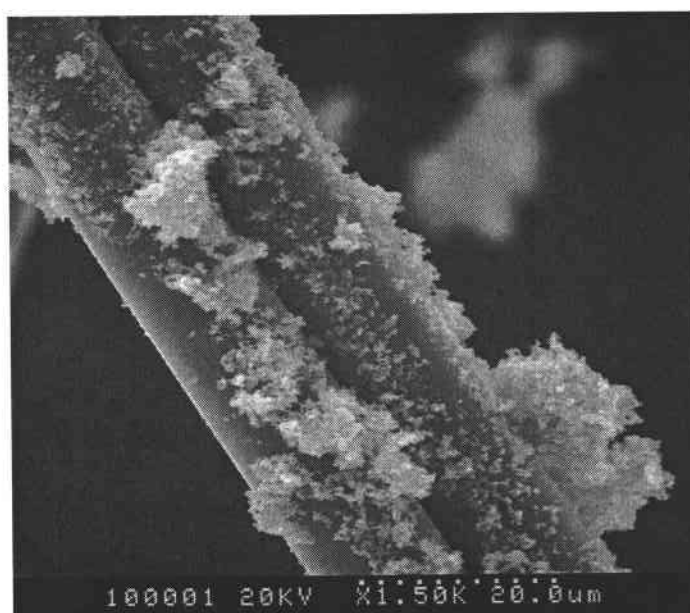
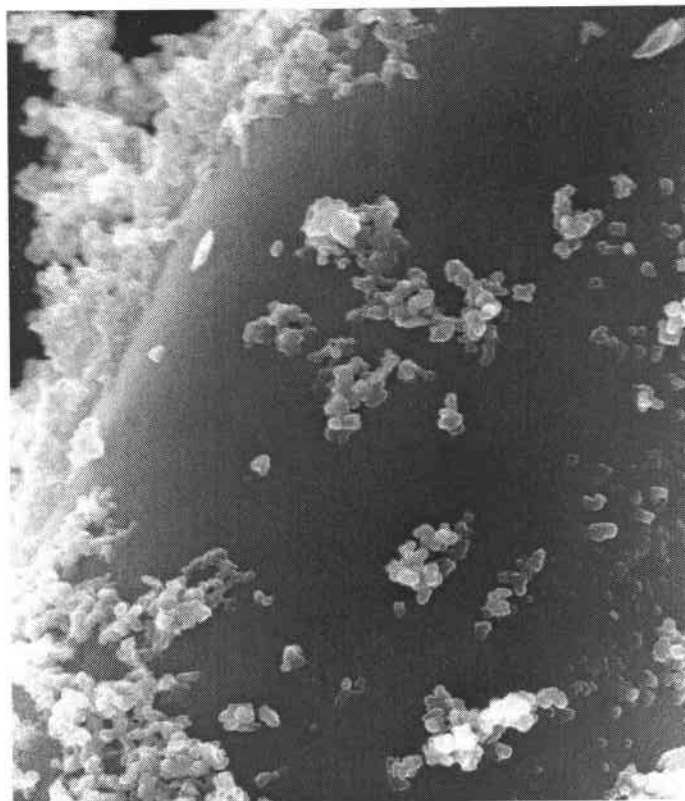


Figure 7 : Répartition du TiO_2 sol-gel à la surface de la fibre de verre.

III.3.3- Evaluation de l'activité photocatalytique du TiO₂ supporté

a- Tests au laboratoire sous rayonnement artificiel

Les essais au laboratoire ont été réalisés dans une chambre solaire (annexe 2), sous rayonnement artificiel avec une lampe au Xénon. Pour ces essais, la quantité de TiO₂ déposé sur le support est d'environ 10% en masse. Cette valeur est obtenue par pesée avant et après le dépôt. Les tests de dégradation ont été effectués à une concentration de 1 g/l de catalyseur.

L'échantillon a été testé trois fois avec des solutions différentes de benzamide à 20 mg/l. La figure 8 représente la cinétique de disparition de la benzamide en fonction du temps d'irradiation.

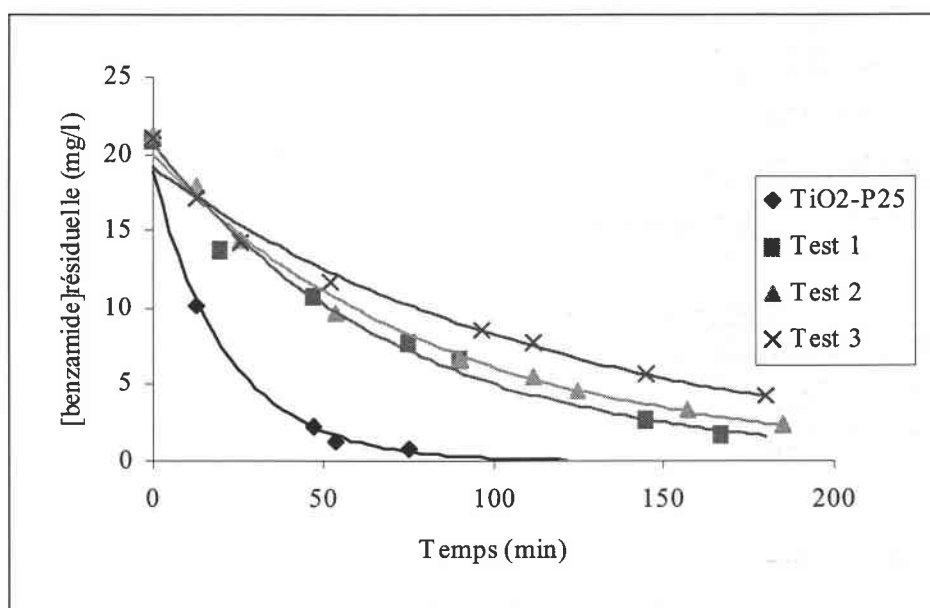


Figure 8 : Cinétique de dégradation de la benzamide par TiO₂ sol-gel supporté sur fibre de verre.

La dégradation de la benzamide suit une cinétique de pseudo ordre 1. Si nous comparons avec le TiO₂ P25 comme référence en suspension, le catalyseur supporté présente une bonne activité photocatalytique (après 3 heures d'irradiation, 90% de la benzamide a disparu) ainsi qu'une bonne stabilité.

En effet, après les 3 expériences successives de dégradation (tests 1 à 3), l'activité du catalyseur a relativement peu diminué. On peut attribuer cette diminution d'activité à un léger

décrochage du catalyseur entre les différents tests. Cette quantité de catalyseur perdu est difficilement quantifiable.

L'intérêt principal de ces tests a été de mettre en évidence l'efficacité de l'ensemble TiO₂-fibre de verre pour la photodégradation de composés organiques mais aussi de montrer une possible réutilisation des échantillons (catalyseur et support) après un simple lavage de l'ensemble⁵⁷.

b- Tests à la Plateforme Solaire d'Almería (Espagne) sous rayonnement solaire

En 1998, dans le cadre du programme Européen « Training and Mobility for Researchers, Project : Innovative Training Horizons in Applied Solar Thermal and Chemical Technologies », nous avons obtenu un financement nous permettant d'accéder aux installations de la Plateforme Solaire d'Almería en Espagne (PSA).

Les réacteurs que nous avons utilisé pour nos expériences ont été décrits dans le premier chapitre. Ces réacteurs, nommés en anglais « Compound Parabolic Collector » (CPC), ont été décrits par Marquès⁵⁸ et coll. Ils sont constitués d'une série de tubes d'un diamètre de 27 mm et d'une longueur de 960 mm. Ils sont fixés sur un support orienté au sud et incliné à 37°, correspondant à la latitude d'Almería.

Dans ces tubes, la solution à traiter circule à l'aide d'une pompe à faible débit (5L/h). Le catalyseur supporté sur la fibre est introduit à l'intérieur des tubes et est soumis à l'irradiation du soleil. Le volume de solution à traiter est de 1,3 litres. Il faut noter qu'à notre connaissance, nous avons été les premiers à tester un catalyseur supporté dans ce type d'installation à la Plateforme Solaire d'Almería.

Pour ces expériences, deux échantillons ont été préparés (nommés voile 1 et voile 2) :

- le voile 1 a subi un trempage dans la solution colloïdale de TiO_2 et un traitement thermique de 20 h à 500°C . La quantité de catalyseur supporté est d'environ 9% en masse ;
- le voile 2 a subi un deuxième trempage dans la solution colloïdale de TiO_2 après séchage du premier, suivi d'un traitement thermique de 20h à 500°C . La quantité de catalyseur supporté est d'environ 12,5% en masse.

Nous avons vérifié que la benzamide n'est pas dégradée directement par photolyse ou par la fibre vierge sous irradiation solaire. Sur la figure 9, on peut voir qu'il n'y a pas de photolyse et de dégradation par la fibre vierge. Dans ces conditions, les résultats avec les voiles contenant du TiO_2 supporté sont encourageants puisqu'après environ 7 heures d'ensoleillement on a éliminé plus de 60% de la benzamide.

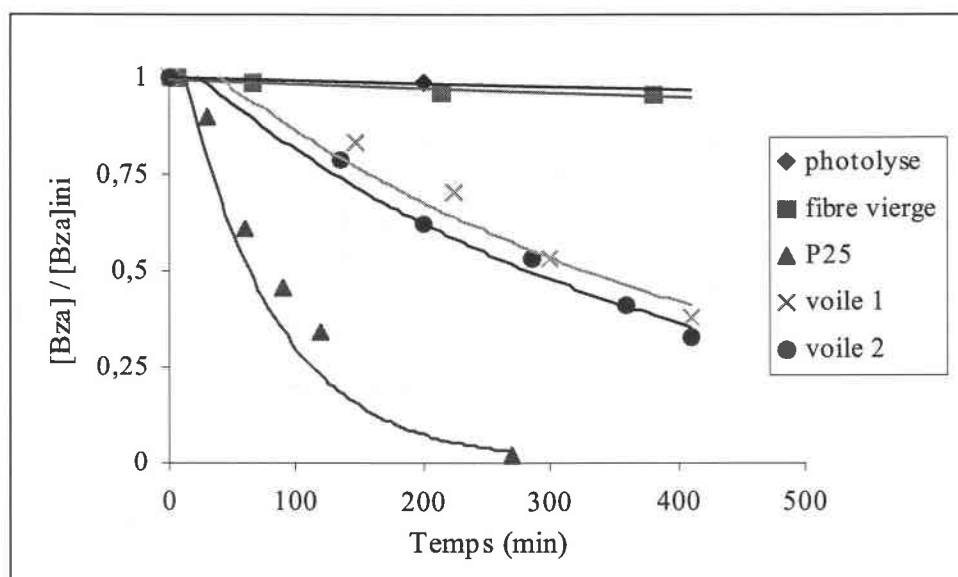


Figure 9 : Dégradation solaire de la benzamide par TiO_2 sol-gel supporté sur fibre de verre.

Bien que l'efficacité du TiO_2 P25 soit largement supérieure, il faut relativiser cette différence. En effet, le P25 est utilisé en suspension et sa concentration n'est pas la même (1 g/L) alors que la concentration de TiO_2 sur les fibres correspond à 0,3 – 0,4 g/L. Or, il a été montré au laboratoire que la concentration en catalyseur (et particulièrement entre 0,1 et 1 g/L) avait une influence significative sur la cinétique de disparition de la benzamide⁵⁹.

Par exemple, la constante de vitesse est divisée par deux entre 1 g/L et 0,4 g/L de TiO₂. Par contre, on n'observe pas d'influence significative entre les voiles 1 et 2 car les concentrations en TiO₂ sont trop proches (0,3 et 0,4 g/L).

Afin de vérifier si les échantillons pouvaient être réutilisés, nous les avons testé 2 fois avec des solutions de benzamide différentes et dans les mêmes conditions. Cependant, nous n'avons pas toujours eu les mêmes conditions d'ensoleillement, et nous avons dû effectuer une correction du flux lumineux pour pouvoir comparer toutes les expériences. La figure 10 représente la concentration résiduelle de la benzamide en fonction du facteur Q calculé d'après l'équation suivante : $Q = Wt * (A / V)$ avec Wt (en J/m²) la quantité de flux lumineux arrivant sur le réacteur depuis le début de l'expérience jusqu'au temps considéré. A correspond à la surface totale d'irradiation (en m²) et V est le volume total de solution à traiter (en dm³).

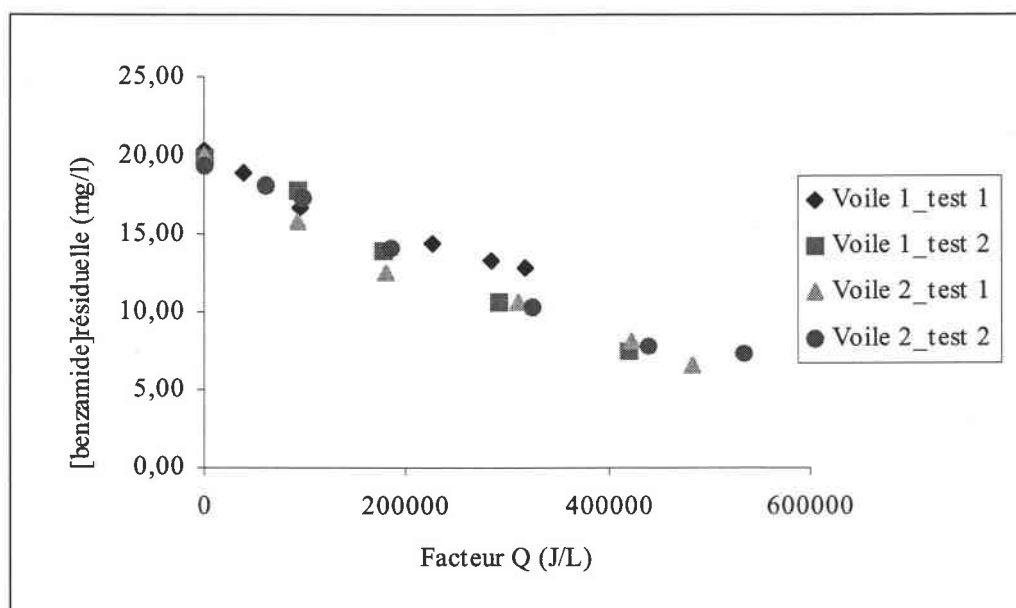


Figure 10 : Dégradation successive de la benzamide, réutilisation des voiles.

Ce résultat montre que nous pouvons réutiliser un même échantillon plusieurs fois, ce qui est intéressant si on veut adapter le système de photocatalyse hétérogène à une échelle plus grande (plusieurs centaines de litres).

III.4- Conclusion

Pour la préparation de photocatalyseurs supportés sur fibre de verre, deux techniques ont été utilisées :

- par dépôt direct avec une solution aqueuse de TiO₂ P25 (méthode Saint-Gobain pré-industrielle) ;
- par synthèse *in-situ* du TiO₂ sur le support (méthode sol-gel du laboratoire).

En comparant les clichés MEB des 2 types de matériaux préparés, on s'aperçoit que la répartition du TiO₂ est beaucoup plus homogène avec la méthode de dépôt direct. Par contre, les propriétés mécaniques et la tenue du catalyseur sur les fibres sont bonnes dans les deux cas.

Concernant l'évaluation des propriétés photocatalytiques, dans les deux cas, les tests au laboratoire nous ont indiqué une bonne activité pour la photodégradation de la benzamide.

Pour la méthode SGR, il est cependant nécessaire de faire une activation pour éliminer les restes de composés organiques utilisés lors de la préparation. On a montré dans ce cas qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une fibre recouverte d'une grande quantité de catalyseur (à concentration égale dans l'eau).

Concernant les tests effectués avec les réacteurs de la Plateforme Solaire d'Almería, ceux-ci sont encourageants pour la suite. En effet, même si les cinétiques de photodégradation de la benzamide sont inférieures à celle du TiO₂ P25 en suspension, l'irradiation solaire permet d'éliminer une grande partie du polluant. Les avantages sont dans ce cas :

- une réutilisation facile du support-TiO₂ ;
- l'étape de filtration pour séparer l'eau traitée du catalyseur n'est plus nécessaire.

On a donc montré qu'il est possible d'adapter ce procédé à une plus grande échelle avec une utilisation quasi-immédiate de l'eau traitée et en utilisant le soleil comme unique source énergétique. Les principaux résultats de cette étude ont été publiés dans un numéro spécial de *Catalysis Today*⁵⁷.

Références bibliographiques

- [1] MATTHEWS R., Photocatalysis in water purification : possibilites, problems and prospects, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier Science Publishers, (1993).
- [2] BLAKE D. M., Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, *National Renewable Energy Laboratory*, 4, (2001).
- [3] POZZO R. L., BALTANAS M. A., Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination : state of the art, *Catalysis Today*, 39, 219-231 (1997).
- [4] BIDEAU M., CLAUDEL B., DUBIEN C., FAURE L., *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 91, 137 (1995).
- [5] SIFFERT B., METZGER M., *Colloids and Surfaces*, 53, 79, (1991).
- [6] HAARSTRICK A., KUT O. M., HEINZLE E., *Environ. Science Technology*, 30, 817, (1996)
- [7] JACKSON N. B., WANG C. M., LUO Z., SCHWITZGEBEL J., EKERDT J. G., *J. Electrochem. Soc.*, 138(12), 3660, (1991).
- [8] BREZOVA V., JANKOVIAOVA M., SOLDAN M., BLAZCOVA A., REHAKOVA M., *Journal of Photochemistry and Photobiology a : Chemistry*, 83, 69, (1994).
- [9] MATTHEWS D., KAY A., GRÄTZEL M., *Aust. J. Chem.*, 47, 1869, (1994).
- [10] VINODGOPAL K, KAMAT P.V., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 38, 401, (1995).
- [11] TENAKONE K., TILAKARATNE C. T. K., KOTTEGODA I. R. M., *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 87, 177, (1995).

- [12] HENCH L., *J. West, Chemical Reviews*, 90, 33, (1990).
- [13] ANDERSON M. A., TISCARENO-LECHUGA F., XU Q., HILL C. G., *Novel Mater. In Heterogeneous Catal., ACS Symp. Ser.*, 437, 198, (1990).
- [14] SLUNECKO J., KOSEC M., HOLC J., DRAZIC G., Morphology and crystallization behavior of sol-gel derived titania, *Journal of American Ceramic Society*, 81 (5), 1121-1124, (1998).
- [15] XU Y., ZHENG W., LIU W., Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ dispersing effect of SiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 122, 57-60, (1999).
- [16] SABATE J., ANDERSON M., KIKKAWA H., XU Q., CERVERA-MARCH S., HILL C. G., *Journal of Catalysis.*, 134, 36, (1992).
- [17] DORION C., ZAHRAA O., BOUCHY M., *Proceeding of the V Congres du Groupe Français du Génie des Procédés, Lyon*, (1995).
- [18] RODRIGUEZ O., GONZALEZ F., BOSH P., PORTILLA M., VIVEROS T., *Catalysis Today*, 14, 243, (1992).
- [19] TOBA M., MIZUKAMI F., NIWA S. I., SANO T., MAEDA K., ANNILA A., KOMPPA V., *J. Mol. Catal.*, 91, 277, (1996).
- [20] SABATE J., ANDERSON M., AGUADO M., GIMENEZ J., CERVERA-MARCH S. J. *Mol. Cata.*, 171, 57, (1992).
- [21] ZELTNER W. A., HILL C. G., ANDERSON M., *CHEMTECH*, 21, (1993).
- [22] ANDERSON M., GIELSELMANN M. J., XU Q., *Journal of Membrane Science*, 39, 243, (1988).
- [23] TUNESI S., ANDERSON M., *Journal of Physical Chemistry*, 95, 3399, (1991).

- [24] ANDERSON M., TUNESI S., XU Q., *US Patent No. 5 035 784*, (1991).
- [25] SABATE J., ANDERSON M., KIKKAWA H., EDWARDS M., HILL C. G., *Journal of Catalysis*, 127, 197, (1991).
- [26] AGUADO M. A., ANDERSON M., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 28, 345, (1993)
- [27] GAPEN D. C., *MS Thesis*, University of Wisconsin, Madison
- [28] MURABAYASHI M., ITOH K., KAWASHIMA K., MASUDA R., SUSUKI S., *Trace Met. Environ.*, 3, 783, (1993).
- [29] GIESELMANN M. J., ANDERSON M., MOOSEMILLER M., HILL C. G., *Separation Sciences Technology*, 23 (12,13), 1695, (1988).
- [30] XU Q., ANDERSON M., *Mater. Res. Soc. Proc.*, 132, 41, (1989).
- [31] ABDULLAH M., LOW G. K., MATTHEWS R., *Journal of Physical Chemistry*, 94, 6820, (1990).
- [32] ROSEMBERG I., BROCK J. R., HELLER A., *Journal of Physical Chemistry*, 96, 3423, (1992).
- [33] SCHITZGEBEL J., EKERDT J. C., GERISCHER H., HELLER A., *Journal of Physical Chemistry*, 99, 5633, (1995).
- [34] NAIR M., LUO Z., HELLER A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2318, (1993).
- [35] HOFSTADLER K., BAUER R., *Environmental Sciences Technology*, 28, 670, (1994).
- [36] BAUER R., *Chemosphere*, 29 (6), 1225, (1994).
- [37] PEILL N. J., HOFFMANN M. R., *Environmental Sciences Technology*, 29 (12), 2974, (1995).

- [38] PEILL N. J., HOFFMANN M. R., *Environmental Sciences Technology*, 30 (9), 2806, (1995).
- [39] TADA H., HONDA H., *Journal of Electrochemistry Society*, 142 (10), 3428, 1995.
- [40] MATTHEWS R., *Water Res.*, 25, 1169, (1991).
- [41] MATTHEWS R., Mc EVROY S. R., *Solar Energy*, 49, 507, (1992).
- [42] MATTHEWS R., *Chem. Ind.*, 1, 28, (1988).
- [43] MURABAYASHI M., ITOH K., KURODA S., HUDA R., MASUDA R., *Denki KAGAKU*, 8, 741, (1992).
- [44] BREZOVA V., BLAZOVA A., BREZNAN M., CEPPAN M., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 60, 788, (1995).
- [45] MIKULA M., BREZOVA V., CEPPAN L., PACH L., KARPINSKY L., *Journal of Mater. Sci. Letters*, 14, 615, (1995).
- [46] MATTHEWS R., *Solar Energy*, 38 (6), 405, (1987).
- [47] PUGH K., KISEROV D., SULLIVAN J., GRINSTEAD J. H., *ACS Symp. Ser.*, 607, 174, (1995).
- [48] TENNAKONE K., TILAKARATNE C. T. K., KOTTEGODE I. R. M., Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported on polythene films, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 87, 177-179, (1995).
- [49] SHIMIZU K. I., KANEKO T., FUJISHIMA T., KODAMA T., YOSHIDA H., KITAYAMA Y., Selective oxidation of liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO₂ pillared clays, *Applied Catalysis A : General*, 225, 185-191, (2002).

- [50]] HSIEN Y. H., CHANG C. F., CHEN Y. H., CHENG S., Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO₂ supported on molecular sieves, *Applied Catalysis B : Environmental*, 31, 241-249, (2001).
- [51] CHEN H., MATSUMOTO A., NISHIMIYA N., TSUTSUMI K., Preparation and characterization of TiO₂ incorporated Y-zeolite, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 57, 295-305, (1999).
- [52] SUN R., NAKAJIMA A., WATANABE I., WATANABE T., HASHIMOTO K., TiO₂-coated optical fiber bundles used as a photocatalytic filter for decomposition of gaseous organic compounds, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 136, 111-116, (2000).
- [53] BLANCO J., ODENBRAND C., AVILA P., KNAPP C., Lean-DeNO_x titania based monolithic catalysts, *Catalysis Today*, 45, 103-108, (1998).
- [54] MANJUBALA I., SAMPATH KUMAR T. S., Effect of TiO₂-Ag₂O additives on the formation of calcium phosphate based functionally graded bioceramics, *Biomaterials*, 21, 1995-2002, (2000).
- [55] NIE X., LEYLAND A., MATTHEWS A., Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO₂ coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electrophoresis, *Surface and Coating Technology*, 125, 407-414, (2000).
- [56] PISCOPO A., ROBERT D., MARZOLIN C., WEBER J. V., TiO₂ supported on glass fiber for the photocatalytic degradation of benzamide, *Journal of Materials Science Letters*, 19, 683-684, (2000).
- [57] ROBERT D., PISCOPO A., HEINTZ O., WEBER J. V., Photocatalytic detoxification with TiO₂ supported on glass-fibre by using artificial and natural light, *Catalysis Today*, 54, 291-296, (1999).
- [58] MARQUES P.A., ROSA M., MENDES F., PERERRA M. C., BLANCO J., MALATO S., *Desalination*, 180, 215-, (1996).

[59] HEINTZ O., GAUMET J. J., KOCH A., Photocatalyse appliquée à la dépollution de l'eaux, *Projet ANVAR n° J95 12 076 L JJ*, (1994)

Liste des figures

Figure 1 : Dépôt de TiO_2 P25 sur fibre de verre	p 116
Figure 2 : Répartition du TiO_2 P25 à la surface de la fibre de verre	p 118
Figure 3 : Influence du lavage des voiles sur la cinétique de dégradation de la Bz	p 119
Figure 4 : Dégradation de la benzamide par TiO_2 P25 supporté sur fibre de verre	p 120
Figure 5 : Influence de la concentration en TiO_2 sur la dégradation de la benzamide	p 120
Figure 6 : Synthèse de TiO_2 sol-gel supporté sur la fibre de verre	p 122
Figure 7 : Répartition du TiO_2 sol-gel à la surface de la fibre de verre	p 123
Figure 8 : Cinétique de dégradation de la Benzamide par TiO_2 sol-gel supporté sur fibre de verre	p 124
Figure 9 : Dégradation solaire de la Bz par TiO_2 sol-gel supporté sur fibre de verre	p 126
Figure 10 : Dégradation successive de la benzamide, réutilisation des voiles	p 127
Tableau 1 : Pourcentage de catalyseur supporté sur les voiles de fibre de verre	p 118

Chapitre IV : Photocatalyse de mélanges de molécules organiques dans l'eau : essais de dégradations sélectives.

IV.1- Introduction	p 137
IV.2- Etude du mélange d'acide 4-Hbz et de la benzamide	p 138
IV.2.1- Influence de la concentration en TiO ₂ sur la cinétique de photodégradation du mélange	p 139
a- Irradiation artificielle avec une lampe au Xénon (chambre solaire)	p 139
b- Irradiation naturelle solaire	p 141
IV.2.2- Influence de la concentration en acide 4-HBz sur la dégradation du mélange	p 144
IV.2.3- Influence du pH sur la photodégradation du mélange	p 146
IV.2.4- Influence des ions Cl ⁻ sur la photodégradation du mélange	p 149
IV.2.5- Conclusion	p 152
IV.3- Dégradation d'autres mélanges	p 153
IV.3.1- Dégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et de vanilline	p 153
a- Etude de la photolyse et de la photodégradation de la vanilline	p 153
b- Influence du pH sur la photodégradation de la vanilline	p 154
c- Influence des ions Cl ⁻ sur la photodégradation de la vanilline	p 155
d- Photodégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et de vanilline sous irradiation artificielle	p 156
e- Influence des ions Cl ⁻ sur la photodégradation du mélange 4-HBz/vanilline	p 158
f- Photodégradation du mélange sous irradiation naturelle	p 159
IV.3.2- Dégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et d'aniline	p 161
IV.3.3- Dégradation d'un mélange de benzamide et d'aniline	p 163
IV.3.4- Dégradation d'un mélange d'acide 2-HBz et 4-HBz	p 164

IV.1- Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à une autre application de la photocatalyse hétérogène : la dégradation sélective d'un polluant. Ce phénomène n'a été que peu étudié. Shimizu¹ et coll. ont étudié l'oxydation sélective d'hydrocarbures liquides (benzène et cyclohexane) par du dioxyde de titane supporté sur de l'argile. Ainsi, ils montrent que le solvant et la nature de l'argile jouent un rôle important sur le mécanisme d'oxydation par le TiO₂ : l'espèce oxydée formée varie suivant la quantité d'eau ajoutée à l'acétonitrile (solvant) et suivant le support en argile de départ.

Ghosh² et coll. ont publié un article sur la dégradation sélective d'un polluant dans un mélange binaire (benzène et 2-méthyl-1,4-naphthoquinone) par photocatalyse hétérogène. Ils utilisent des molécules organiques (β -cyclodextrine thiolaté), adsorbées à la surface du TiO₂ supporté sur de l'or, pour diffuser d'autres molécules (polluants) vers la surface oxydante du catalyseur. Leurs résultats sont encourageants car ils obtiennent une dégradation sélective du 2-méthyl-1,4-naphthoquinone. La sélectivité est calculée par le rapport du pourcentage de 2-méthyl-1,4-naphthoquinone dégradé sur le pourcentage de benzène dégradé. Le rapport obtenu est égal à 4 dans leurs conditions expérimentales. Ils concluent par la difficulté à mettre en oeuvre leur procédé pour l'utilisation de catalyseurs en suspension.

Dans une première partie, nous avons étudié la dégradation du mélange d'acide 4-hydroxybenzoïque (4-HBz) et de benzamide (Bz). Comme nous l'avons vu dans le deuxième chapitre, ces deux polluants ont des interactions différentes avec la surface du TiO₂. Pour résumer :

- l'acide 4-HBz s'adsorbe à la surface du TiO₂, la Bz ne s'adsorbe pas ;
- la cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz est influencée par le pH de la solution, alors que celle de la benzamide l'est très peu ;
- les deux composés sont des polluants récalcitrants, c'est-à-dire qu'ils subissent très peu l'influence de la photolyse directe.

Dans ce chapitre, nous avons déterminé l'influence de la concentration en catalyseur, de la concentration en acide 4-HBz, du pH et de la présence d'ions chlorures sur la dégradation

sélective du mélange. Nous définissons la sélectivité comme le rapport des pourcentages de dégradation pour un temps d'irradiation donné :

$$\text{sélectivité} = \frac{\% \text{produit A dégradé au temps } t}{\% \text{produit B dégradé au temps } t}$$

Après avoir étudié le mélange acide 4-HBz et Bz, la dégradation de différents mélanges a été l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Nous avons choisi les molécules de manière à étudier systématiquement les effets de l'adsorption. Ainsi, sont étudiées :

- deux molécules qui s'adsorbent sur TiO₂ : acide 2-HBz et acide 4-HBz ;
- une molécule qui s'adsorbe : acide 4-HBz et l'autre non : la vanilline ;
- deux molécules qui ne s'adsorbent pas : aniline et benzamide.

IV.2- Etude du mélange d'acide 4-HBz et de benzamide

Ces deux molécules ont été choisies pour leur comportement différent à la surface du photocatalyseur. En effet, seul l'acide 4-HBz s'adsorbe sur le semi-conducteur (voir chapitre II.1).

La figure ci-dessous représente la cinétique de dégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et de Bz par une suspension de TiO₂ P25.

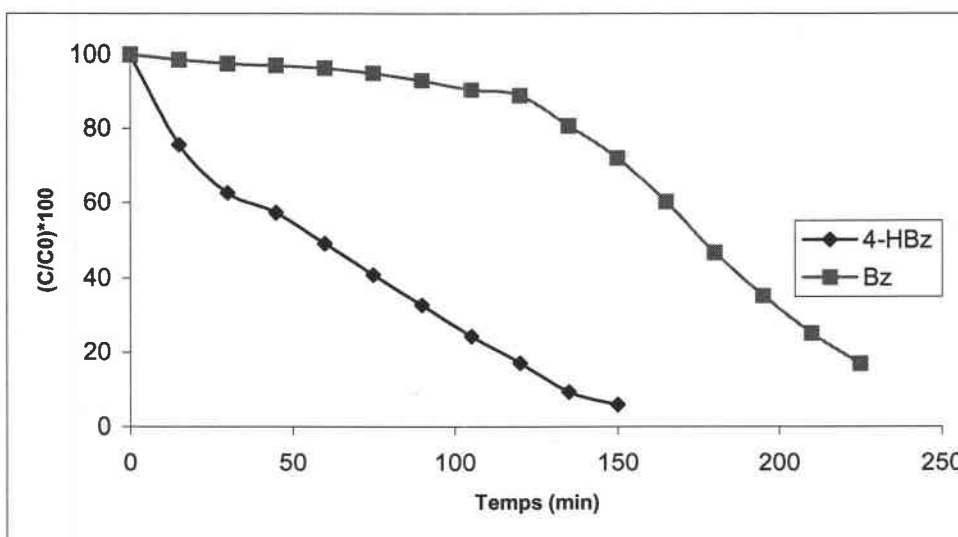


Figure 1 : Cinétique de photodégradation du mélange 4-HBz et Bz par TiO₂ P25.

Cette première expérience a simplement été réalisée en mélangeant 24 ppm de benzamide, 28 ppm d'acide 4-HBz en présence d'une suspension de TiO₂ 1g/L. Le pH de la

solution n'est pas ajusté (pH = 4,5). La solution est agitée et irradiée dans la chambre solaire à l'aide d'une lampe au Xénon. Nous avons mesuré la variation de concentration des deux molécules en fonction du temps d'irradiation. La concentration est mesurée par HPLC (solvant : eau/acétonitrile (90/10) ; colonne apolaire C18 ; débit 1 mL/min) en injectant un échantillon préalablement filtré (Whatman 0,45 μm).

On peut voir que la cinétique de dégradation de l'acide est peu influencée par la présence de la benzamide. Par contre, la benzamide commence à se dégrader seulement lorsqu'environ 80% de l'acide 4-HBz de départ a été éliminé. On observe ainsi dans un premier temps la dégradation quasi-sélective de l'acide 4-HBz durant les deux premières heures d'irradiation. Ces premières observations nous ont amené à étudier plus précisément ce qui se passe dans la photodégradation de ce mélange par TiO_2 .

IV.2.1- Influence de la concentration en TiO_2 sur la cinétique de photodégradation du mélange

Nous avons déjà montré, dans le cadre d'un polluant seul en solution, que la concentration en photocatalyseur joue un rôle important sur la cinétique de dégradation³ (chapitre II.1.4). Ainsi, une augmentation de la concentration en catalyseur favorise en général l'adsorption du polluant à la surface, ce qui entraîne une augmentation de la cinétique de dégradation. Toutefois, une trop grande concentration en catalyseur affecte la diffusion de la lumière dans la solution à traiter impliquant une diminution de la cinétique de dégradation.

a- Irradiation artificielle avec une lampe au Xénon (chambre solaire)

Dans un premier temps nous avons testé l'influence de la concentration en TiO_2 sur la cinétique du mélange sous irradiation artificielle au laboratoire. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 2.

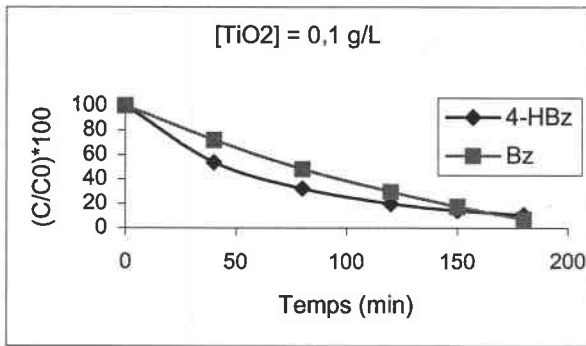


Figure (a)

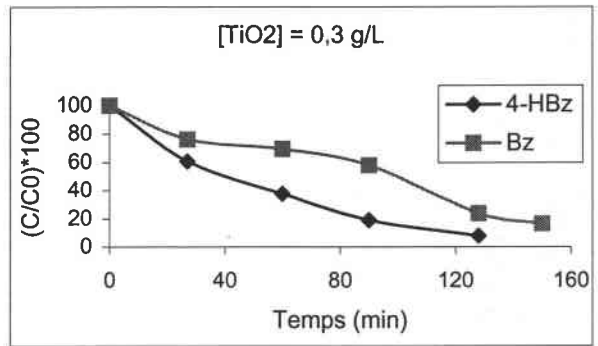


Figure (b)

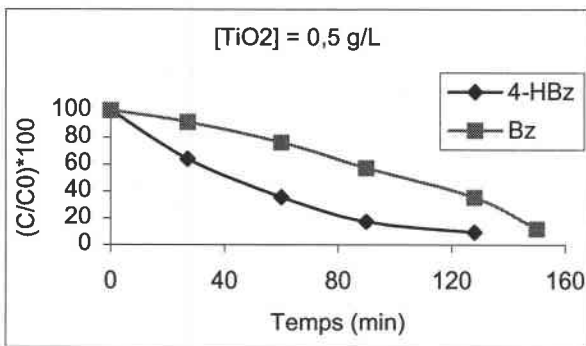


Figure (c)

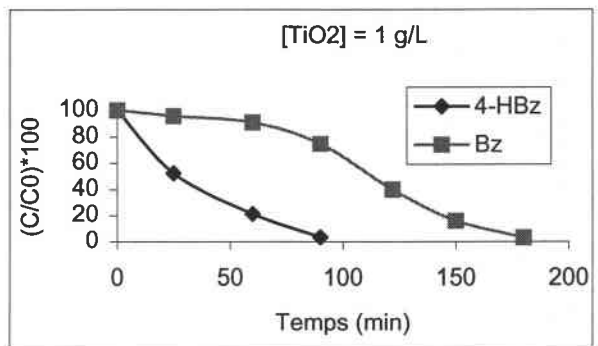


Figure (d)

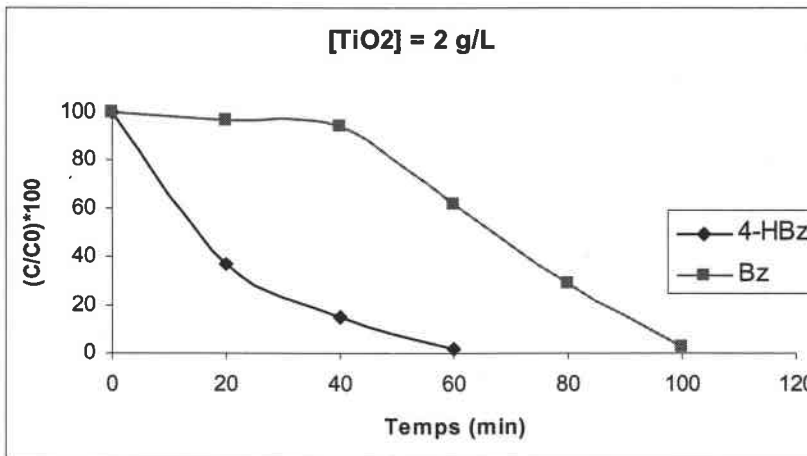


Figure (e)

Figure 2 : Influence de la concentration en TiO₂ sur la cinétique de dégradation du mélange sous irradiation artificielle.

Pour l'acide 4-HBz, schématiquement, plus la concentration en TiO₂ est grande, plus la cinétique de dégradation est rapide.

Pour la benzamide, la situation est sensiblement différente. A partir et en dessous de 1 g/L de TiO₂, il ne semble pas y avoir d'effet simple de la concentration en catalyseur. Il est

d'ailleurs remarquable de constater des cinétiques de dégradation très similaires pour l'acide 4-HBz et la Bz pour une concentration de 0,1 g/L en TiO₂.

On en déduit que si on veut dégrader en priorité l'acide 4-HBz, il faut travailler avec une concentration en TiO₂ supérieure à 1 g/L afin de recouvrir la surface du TiO₂ par le polluant et limiter les interactions Bz/TiO₂.

Dans le tableau 1 sont résumés les pourcentages de dégradation des polluants en mélange pour les différentes concentrations en catalyseur pour 30 et 120 minutes d'irradiation.

Temps d'irradiation		0,1 g/L	0,3 g/L	0,5 g/L	1 g/L	2 g/L
30 min	4-HBz	36	40	40	52	76
	Bz	20	24	10	6	4
	4-HBz / Bz	1,8	1,7	4	8,7	19
120 min	4-HBz	80	90	90	/	/
	Bz	70	70	60	60	/
	4-HBz / Bz	1,1	1,3	1,5	/	/

Tableau 1 : Influence de la concentration en TiO₂ sur les pourcentages de dégradation à différents temps d'irradiation.

A partir de ce tableau, on peut voir que plus la concentration en catalyseur augmente, plus la dégradation de l'acide 4-Hbz est élevée et la cinétique de dégradation de la benzamide diminue. Durant la première demi-heure d'irradiation, il est possible de dégrader près de 20 fois plus d'acide que de benzamide.

b- Irradiation naturelle solaire

Nous avons ensuite testé l'influence de la concentration en catalyseur à la Plateforme Solaire d'Almería sous irradiation solaire (dans le cadre du Projet Européen IHP-EU-2002).

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur d'une capacité de 190 litres. Le débit de circulation de la pompe est de 3,5m³/h et la surface totale d'irradiation de 6m². La solution à dégrader est constituée d'un mélange équimolaire d'acide 4-HBz (28 mg/L) et de benzamide (24 mg/L). Le catalyseur est ajouté à la solution après 15 minutes d'homogénéisation du mélange dans le réacteur. L'irradiation ne commence qu'après 30 minutes de circulation pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Les échantillons sont prélevés régulièrement pour être analysés en HPLC et TOC après filtration.

Sur la figure 4 est représentée la cinétique de dégradation du mélange d'acide 4-HBz et de la Bz en fonction de l'énergie accumulée. Afin de pouvoir comparer les différentes expériences réalisées sous des conditions d'ensoleillement différentes, il est nécessaire d'effectuer une correction du flux lumineux. On détermine l'énergie accumulée à partir de l'équation suivante :

$$Q = W_t * \left(\frac{A}{V}\right)$$

- où Q est l'énergie accumulée (en J/L) ;
- Wt est la quantité de flux lumineux arrivant sur le réacteur entre le temps 0 de l'expérience et le temps t (en J/m²) ;
- A est la surface d'irradiation (en m²) ;
- V représente le volume de solution en circulation (en L).

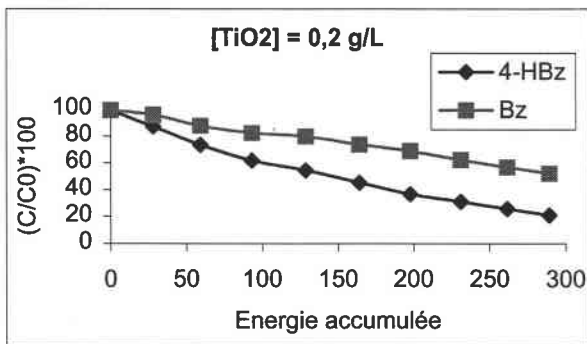


Figure (a)

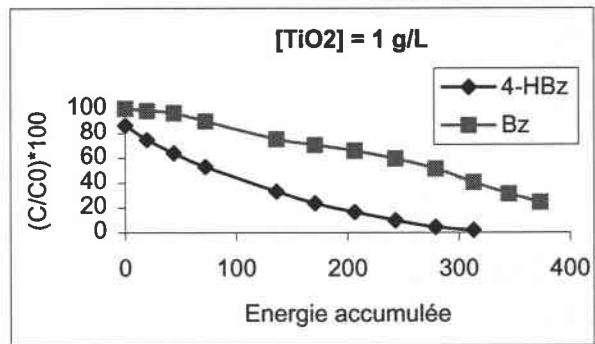


Figure (b)

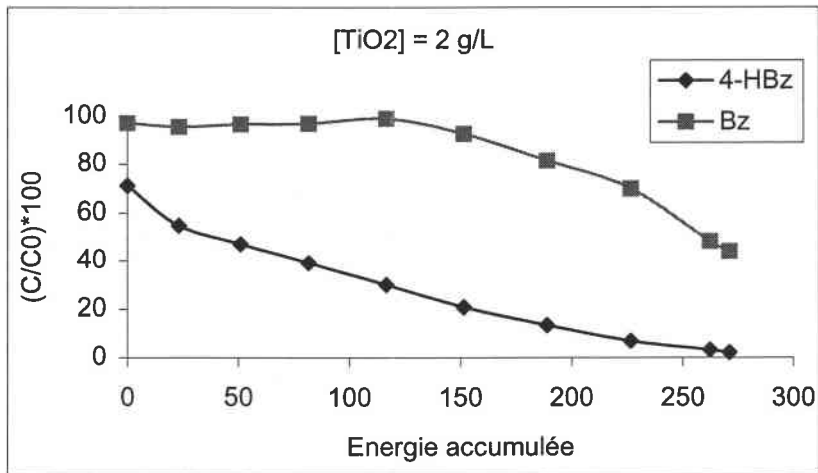


Figure (c)

Figure 3 : Influence de la concentration en TiO_2 sur la cinétique de dégradation du mélange sous irradiation naturelle

On peut voir que plus la concentration en catalyseur augmente, plus la cinétique de dégradation de l'acide est rapide. Pour une concentration de 0,2 et 1 g/L, les cinétiques de dégradation de la benzamide en présence d'acide 4-HBz sont presque identiques. Lorsqu'on utilise une concentration de 2 g/L de catalyseur, la benzamide n'est pratiquement pas dégradée pendant deux heures d'irradiation. Ces deux heures d'irradiation correspondent à l'élimination d'environ 70% de l'acide de départ.

Parallèlement, nous avons suivi la cinétique de minéralisation du mélange en dosant le Carbone Organique Total en fonction de l'énergie accumulée (figure 4). Il est bien évident que dans ce cas il n'est pas possible de différencier la partie de carbone minéral provenant de l'un ou de l'autre des polluants.

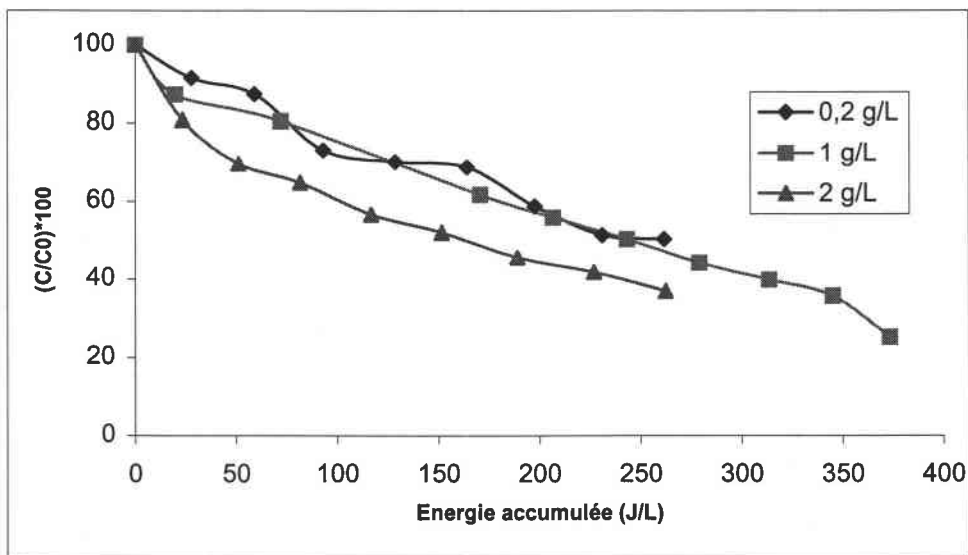


Figure 4 : Evolution du TOC en fonction de la concentration en TiO_2 .

On peut noter une accélération de la cinétique de minéralisation si on augmente la concentration en catalyseur. Ce résultat est logique puisque la dégradation de l'acide est beaucoup plus rapide pour une concentration de 2 g/L de TiO₂ P25.

En conclusion, bien que les conditions expérimentales soient très différentes (géométrie du réacteur, volume de solution, système de circulation de la solution, irradiation), ces résultats confirment les observations que nous avons faites au laboratoire dans la chambre solaire.

IV.2.2- Influence de la concentration en acide 4-HBz sur la dégradation du mélange

Le rapport des concentrations des polluants en solution peut être un facteur important sur la cinétique de photodégradation. En effet, les cinétiques de dégradation sont du pseudo premier ordre : plus la concentration en polluant est faible, plus la cinétique de dégradation est lente. Nous avons donc fait varier la concentration en acide 4-HBz en solution mais en gardant une concentration initiale en benzamide identique.

Les cinétiques de dégradation de l'acide 4-HBz et de la benzamide en mélange en fonction de l'énergie accumulée sont représentées sur les figures 5a et 5b.

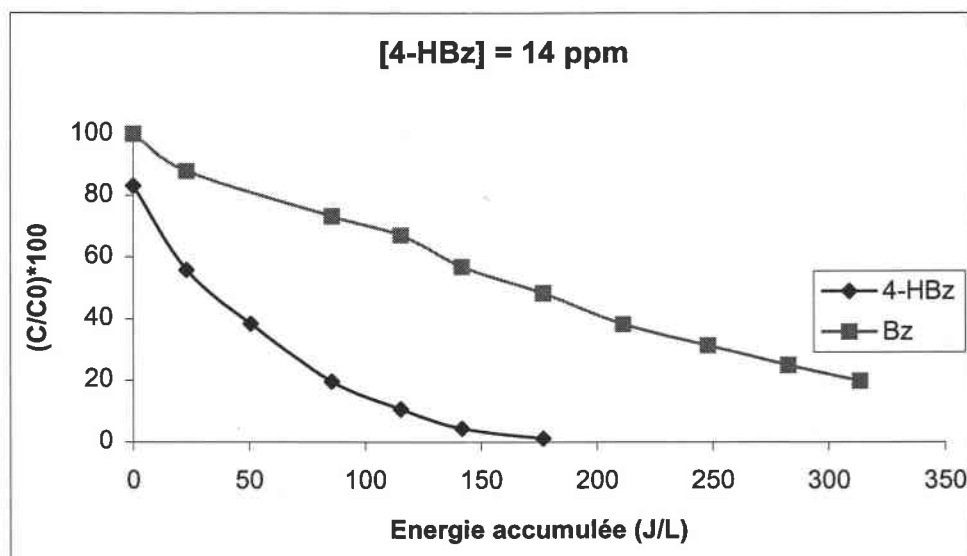


Figure (a)

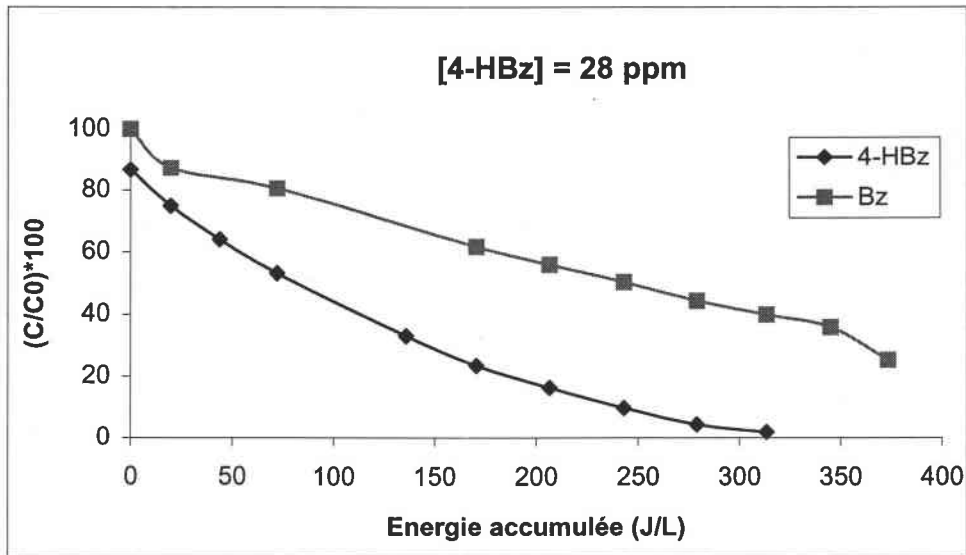


Figure (b)

Figure 5 : Influence de la concentration en acide 4-HBz sur la dégradation du mélange.

A partir de ces courbes, on peut voir qu'avant deux heures d'irradiation, la concentration en acide influence peu la cinétique de dégradation de la benzamide. La cinétique de dégradation de la benzamide est plus rapide pour une concentration initiale en acide 4-HBz de 14 ppm après deux heures d'irradiation. On peut supposer qu'à partir de ce moment l'acide 4-HBz ne sature plus les sites actifs du TiO_2 et la benzamide peut être dégradée par les radicaux hydroxyles ou les trous formés à la surface du semi-conducteur.

L'évolution de la minéralisation totale de la solution en fonction du temps d'irradiation est représentée sur la figure 6.

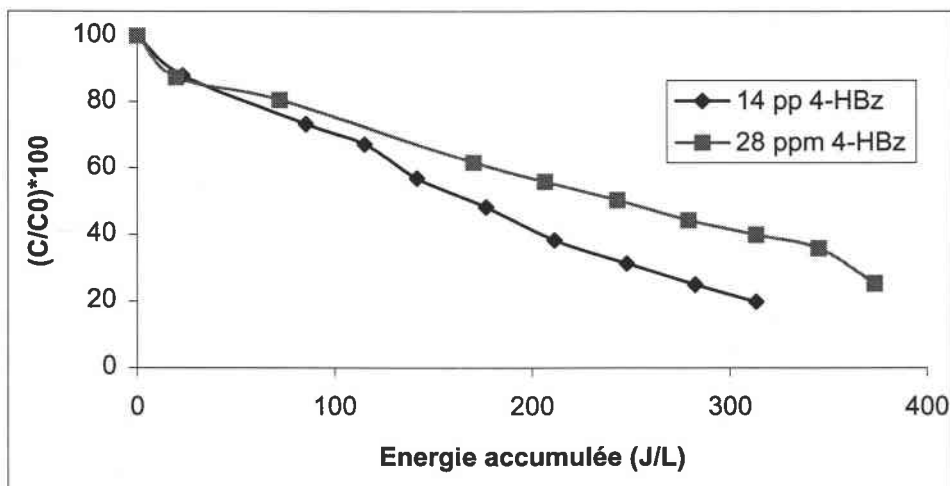


Figure 6 : Evolution du TOC en fonction de la concentration en acide 4-HBz dans le mélange.

On peut remarquer que la concentration en acide influence légèrement la cinétique de minéralisation totale de la solution.

Pour résumer, la cinétique de dégradation de la benzamide est peu influencée par la présence d'acide 4-HBz tant que celui-ci recouvre la totalité de la surface du catalyseur. Une fois la concentration en acide 4-HBz suffisamment faible, la benzamide est dégradée.

IV.2.3- Influence du pH sur la cinétique de photodégradation du mélange

Nous avons caractérisé l'influence du pH sur les cinétiques de photodégradation du mélange. Nous avons déjà montré que la cinétique de photodégradation de l'acide 4-Hbz est sensible au pH (voir paragraphe II.1.4). En milieu acide la cinétique de photodégradation du 4-Hbz est plus rapide qu'en milieu basique. Ceci s'explique par le fait que l'acide 4-Hbz s'adsorbe plus facilement à la surface du TiO_2 en milieu acide. En milieu basique, l'adsorption est diminuée par les interactions répulsives entre la surface négative du TiO_2 et la charge négative de l'acide 4-HBZ.

La solution à dégrader est un mélange équimolaire d'acide 4-HBz (28 ppm) et de benzamide (14 ppm). Les expériences ont été réalisées au laboratoire sous irradiation artificielle à l'aide d'une lampe au Xénon. Le volume de solution est de 500 mL ; le pH est ajusté à l'aide d'une solution de soude 0,1 mol/L. Un échantillon est prélevé régulièrement pour être analysé par HPLC (solvant : eau/acétonitrile (90/10) ; débit 1 mL/min, colonne apolaire C18) et par TOC après filtration (Whatman 0,45 μ m).

L'influence du pH sur la cinétique de dégradation du mélange en fonction du temps d'irradiation est représentée sur la figure 7.

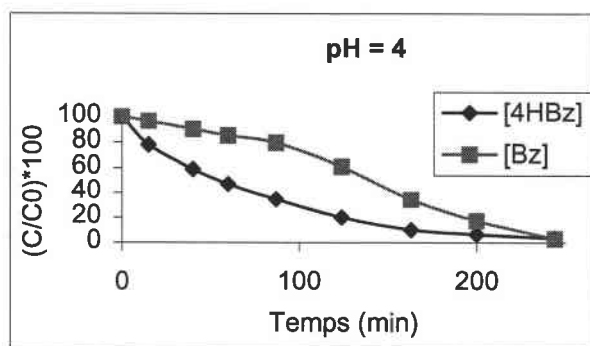


Figure (a)

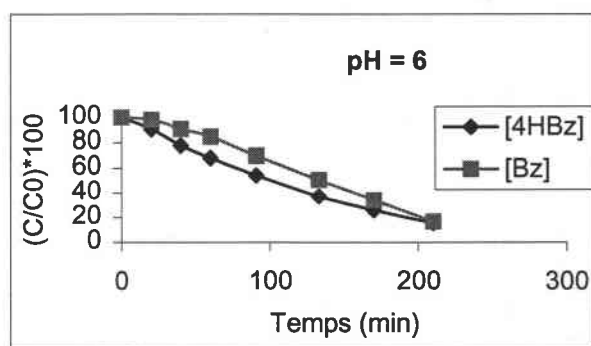


Figure (b)

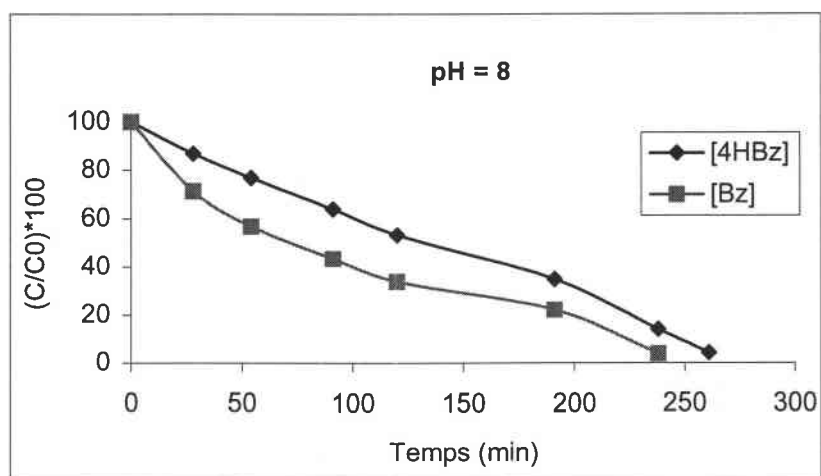


Figure (c)

Figure 7 : Influence du pH sur la dégradation de la Bz en mélange avec l'acide 4-HBz.

On peut remarquer qu'une augmentation du pH entraîne une diminution de la cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz en mélange avec la benzamide. L'influence du pH est identique pour l'acide seul en solution et l'acide en mélange avec la benzamide. Les cinétiques de dégradation de la benzamide en mélange sont peu influencées par le pH comme nous l'avons déjà observé pour la benzamide seule en solution (voir paragraphe II.1.4). Toutefois, on voit une augmentation de la cinétique de dégradation de la Bz en milieu basique pour les deux premières heures d'irradiation.

Dans le tableau suivant sont résumés les pourcentages de dégradation des deux polluants à différents temps d'irradiation (avec un rappel des résultats que nous avons obtenus pour les produits seuls en solution).

Temps d'irradiation		pH = 4	pH = 6	pH = 8
30 min (polluants seuls en solution)	4-HBz	63	35	9
	Bz	56	60	66
	4-HBz / Bz	1,1	0,6	0,3
30 min (polluants en mélange)	4-HBz	36	15	15
	Bz	6	5	30
	4-HBz / Bz	6	3	0,5
120 min (polluants en mélange)	4-HBz	80	58	45
	Bz	38	45	65
	4-HBz / Bz	2,1	1,3	0,7

Tableau 2 : Influence du pH sur le pourcentage de dégradation à différents temps d'irradiation

Si on regarde ce qui se passe lorsqu'on traite séparément les deux molécules, on s'aperçoit qu'à pH 4, on dégrade quasiment autant d'acide que de benzamide : après 30 minutes d'irradiation, on a éliminé 63% d'acide 4-HBz et 56 % de benzamide.

Lorsqu'on augmente le pH (de 4 à 8), le pourcentage d'acide dégradé devient très faible (inférieur à 10%), alors que la quantité de benzamide éliminée augmente un peu (voir chapitre II.1.4).

Lorsque les polluants sont en mélange, on constate que la quantité d'acide dégradée après 30 minutes d'irradiation est 2 fois plus faible que lorsque le polluant est seul en solution. De plus, la quantité de benzamide dégradée dans ces conditions est environ 3 fois plus faible. La première remarque que l'on peut faire est que chacun des composés influence la décomposition de l'autre.

Cependant, on voit dans ces conditions que la quantité d'acide dégradée est six fois plus importante que celle de la benzamide dans le même temps. Pour un pH égal à 6, la quantité d'acide dégradé est encore 3 fois supérieure à celle de la benzamide après 30 minutes d'irradiation.

Après 120 minutes d'irradiation à pH 4, le rapport entre la quantité d'acide 4-HBz dégradée et la benzamide n'est plus que de 2,1. A cette concentration, l'acide ne sature plus les sites de surface du semi-conducteur qui sont alors accessibles à la benzamide. A pH 6, le rapport $[4\text{-HBz}]/[\text{Bz}]$ diminue de moitié.

A pH 8 et 30 minutes d'irradiation, pour les raisons que nous avons déjà évoqué (voir paragraphe II.1.4), l'acide est peu dégradé alors que la benzamide ne subit que très peu l'influence du pH. Cela explique que l'on assiste à une inversion de la « sélectivité », puisqu'à ce pH on dégrade deux fois plus de Bz que d'acide 4-HBz.

Sur la figure 8 sont représentées les cinétiques de minéralisation totale du mélange en fonction du temps d'irradiation et pour différents pH.

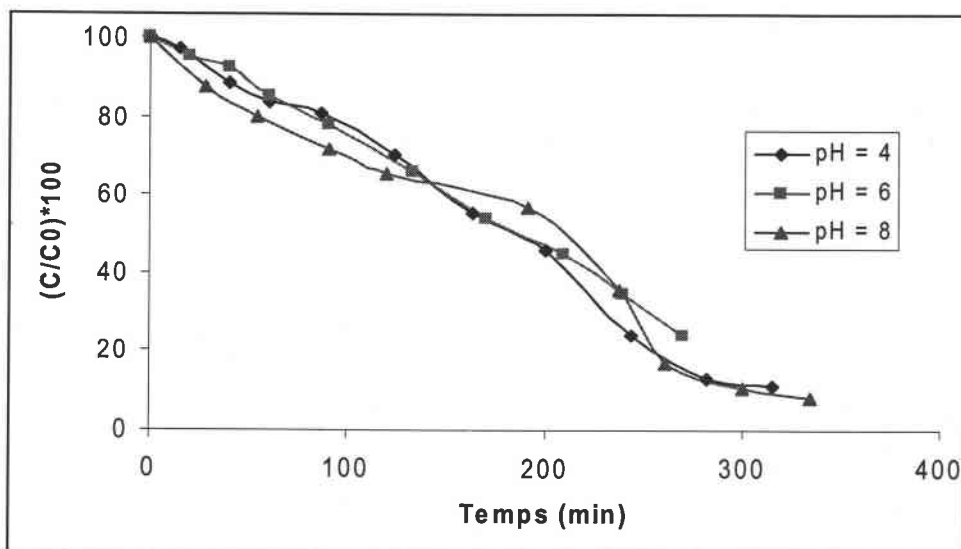


Figure 8 : Influence du pH sur la minéralisation totale du mélange en solution.

On constate que le pH a peu d'influence sur la cinétique de minéralisation totale du mélange en solution, et qu'après quelques heures d'irradiation, les pourcentages de minéralisation sont proches.

IV.2.4- Influence des ions chlorures sur la photodégradation du mélange

Afin d'améliorer cette sélectivité, nous avons ajouté à la solution de départ une grande quantité d'ions chlorures (10 g/L de NaCl). Ces ions s'adsorbent (physisorption) à la surface du semi-conducteur et permettent de diminuer les cinétiques de dégradation. Le but de cette opération est de diminuer les interactions entre la surface du catalyseur et la benzamide afin de réduire les réactions avec les radicaux hydroxyles.

Les expériences ont été réalisées à la Plateforme Solaire d'Almería. Le volume de solution est de 190 litres, la surface d'irradiation de 6 m² et le débit est de 3,5 m³/h. On prépare une solution d'acide 4-HBz (14 mg/L), de Bz (24 mg/L) et de NaCl (10 g/L) que l'on fait circuler dans le réacteur pendant 15 minutes pour homogénéiser la solution. Le pH de la solution n'est pas ajusté, il est de 4. On ajoute ensuite le TiO₂ puis après 30 minutes sous agitation et circulation dans le réacteur pour atteindre l'équilibre d'adsorption, on irradie la solution. Un échantillon est prélevé régulièrement pour être analysé par HPLC et TOC après filtration.

Les figure 9 et représentent les cinétiques de dégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et de Bz en absence et en présence d'ions Cl^- par une suspension de TiO_2 P25.

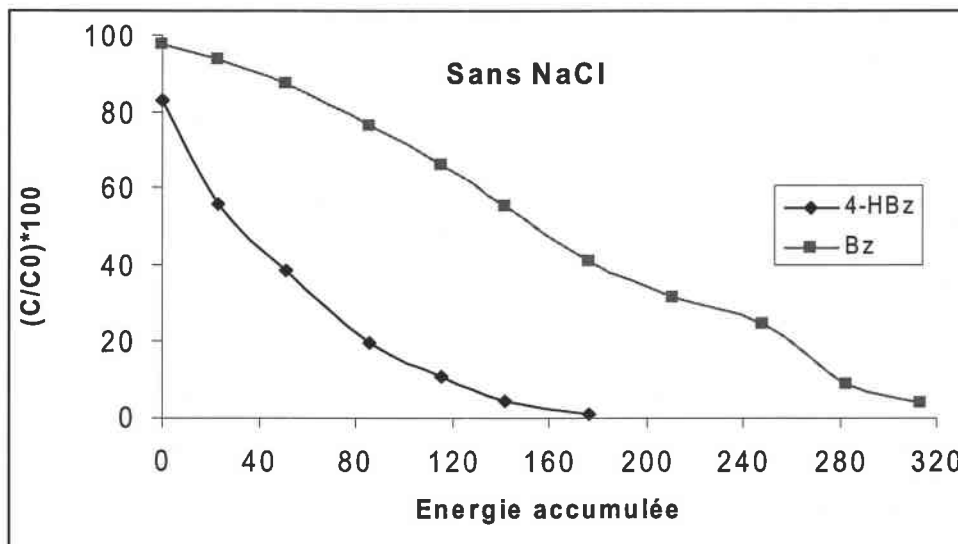


Figure 9 : Dégradation du mélange acide 4-HBz et Bz sans NaCl.

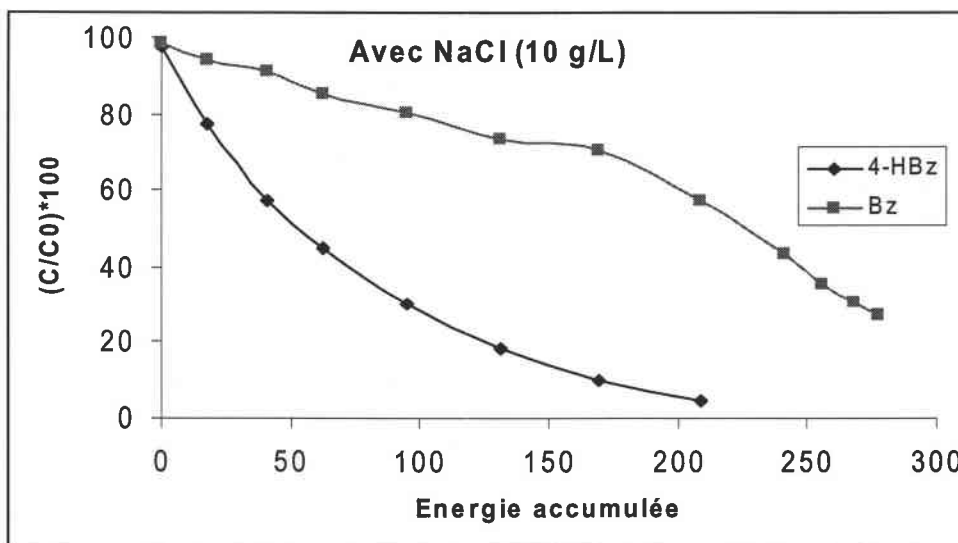


Figure 10 : Influence des ions Cl^- sur la cinétique de dégradation du mélange 4-HB/Bz.

Comme nous l'avons déjà montré, la présence d'ions chlorures diminue les cinétiques de dégradation de l'acide et de la benzamide. Dans le tableau suivant sont résumés les pourcentages de dégradation des deux polluants en présence et en absence d'ions Cl^- , à pH 4 et pour deux temps d'irradiation différents (début et fin de la dégradation de l'acide 4-HBz).

Energie accumulée		Sans NaCl	Avec NaCl
50 J/L	4-HBz	60	50
	Bz	12	12
	4-HBz / Bz	5	4,2
150 J/L	4-HBz	96	86
	Bz	48	28
	4-HBz / Bz	2	3,1

Tableau 3 : Influence des ions Cl⁻ sur la dégradation du mélange 4-HBz/Bz.

Au cours de l'étude sur l'influence des ions chlorures sur les cinétiques de photodégradation de la benzamide et de l'acide 4-HBz pris séparément, nous avons vu que la présence de Cl⁻ perturbe la photocatalyse pour les deux polluants (voir paragraphe II.1.5).

Dans cette expérience réalisée à la Plateforme Solaire d'Almería, il n'est pas possible d'utiliser le temps d'irradiation comme référence dans notre tableau. En effet, pour une durée d'irradiation identique, l'énergie accumulée n'est pas la même tous les jours. C'est pourquoi, nous avons décidé de prendre deux énergies accumulées correspondantes au début et à la fin de la dégradation de l'acide 4-HBz comme références.

En mélange et après 50 J/L, la moitié de l'acide est dégradée alors que, la concentration en benzamide n'a diminué que de 12%. En présence et en absence d'ions chlorures, on observe bien une dégradation sélective de l'acide puisqu'on dégrade environ 5 fois plus d'acide que de benzamide. A la fin de la dégradation de l'acide 4-HBz (après 150 J/L), on observe que le rapport [4-HBz]/[Bz] n'est plus que de 2. En présence d'ions Cl⁻, le rapport reste à environ 3.

A partir de cette expérience, on peut voir que la présence d'ions chlorures n'apporte pas une augmentation de la dégradation sélective de l'acide 4-HBz, mais permet toutefois de garder une bonne sélectivité plus longtemps.

IV.2.5- Conclusion

Nous avons tenté de montrer dans ce chapitre que la photocatalyse hétérogène peut être une méthode d'élimination sélective de certains polluants organiques dans l'eau. Cette démarche nous place un peu à contre-courant de la philosophie actuelle qui considère la photocatalyse comme une méthode d'élimination globale de la majorité des polluants organiques récalcitrants. Cette non-sélectivité est d'ailleurs un des principaux avantages de cette technique prometteuse pour la dépollution.

Pour résumer l'étude que nous avons faite sur le mélange 4-HBz/Bz, on peut noter dans un premier temps que chaque polluant perturbe la dégradation de l'autre puisque les cinétiques sont plus lentes pour les mélanges.

Pour l'influence de la concentration en dioxyde de titane :

- si on augmente la $[TiO_2]$, on augmente la quantité d'acide adsorbé et donc sa photodégradation \Rightarrow la sélectivité est augmentée ;
- pour une faible concentration en $[TiO_2]$, les cinétiques de dégradation sont très proches. Nous sommes pour l'instant dans l'incapacité d'expliquer ce résultat qui semble illogique. En effet, cela voudrait dire que moins on met de catalyseur, plus la benzamide se dégrade.

Pour l'influence de la concentration en acide 4-HBz : comme on a des cinétiques de pseudo ordre 1, la constante de cinétique de dégradation k est fonction de la concentration en acide 4-HBz \Rightarrow si on augmente $[4-HBz]$, on augmente faiblement la sélectivité.

Pour l'influence du pH :

- la cinétique de dégradation de l'acide diminue si on augmente le pH ;
- à pH 4 : on a une bonne sélectivité puisqu'on dégrade presque 6 fois plus d'acide 4-HBz que de Bz ;
- à pH 6 : la sélectivité est diminuée de moitié ;
- à pH 8 : on inverse la sélectivité puisque la dégradation de la benzamide est deux fois plus importante que la dégradation de l'acide.

L'influence des ions chlorures est plus difficile à interpréter : les ions Cl^- n'entraînent pas une augmentation de la sélectivité (c'est-à-dire une augmentation du rapport $[4\text{-HBz}]/[\text{Bz}]$ à un temps donné) mais permettent de conserver une sélectivité plus longtemps.

Afin de confirmer ces premiers résultats, nous avons envisagé d'étudier d'autres mélanges. Nous avons choisi des mélanges binaires avec des molécules ayant des comportements identiques ou différents vis-à-vis du catalyseur.

IV.3- Dégradation d'autres mélanges

IV.3.1- Dégradation d'un mélange d'acide 4-hydroxybenzoïque et de vanilline

Dans cette partie, nous avons étudié la photodégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et de vanilline. Comme pour la benzamide, l'adsorption de la vanilline n'est pas observable à la surface du TiO_2 . Par contre, la vanilline subit une photolyse directe plus importante que la benzamide.

a- Etude de la photolyse et de la photodégradation d'une solution de vanilline

Les expériences ont été réalisées au laboratoire sous irradiation artificielle à l'aide d'une lampe au Xénon. Le volume de solution dégradée est de 500 mL, la concentration en vanilline est de 30 mg/L. Le pH de la solution n'est pas ajusté, il est de 4,3.

Dans un premier temps, nous avons étudié la photolyse et la photodégradation d'une solution de vanilline par une suspension de TiO_2 P25 (figure 11).

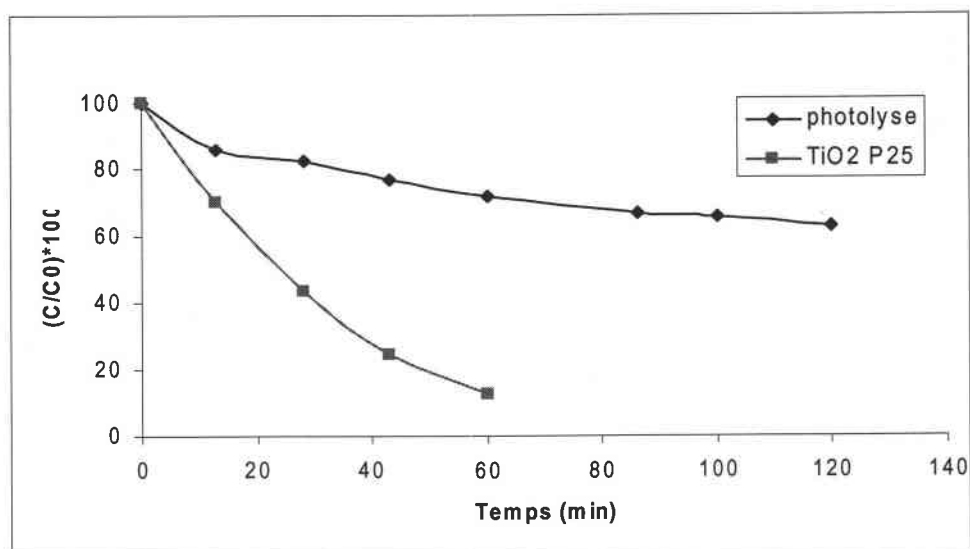


Figure 11 : Dégradation par photolyse et photocatalyse de la vanilline.

On peut voir qu'après 120 minutes d'irradiation, environ 30% de la vanilline est dégradé par photolyse directe. La cinétique de photodégradation de la vanilline par TiO_2 suit une cinétique de pseudo ordre 1. La présence de catalyseur augmente la vitesse de dégradation de la vanilline : 90% de vanilline est dégradé en 1 heure d'irradiation.

b- Influence du pH sur la photodégradation de la vanilline

Comme pour l'acide 4-Hbz et la benzamide, nous avons étudié l'influence du pH sur la cinétique de photodégradation de la vanilline en solution. Les expériences sont réalisées dans la chambre solaire sous irradiation artificielle (lampe au Xénon) et pour un volume de solution de 500 mL. On utilise une solution à 30 mg/L de vanilline, le pH est ajusté à l'aide d'une solution de soude 0,1 mol/L. Les échantillons sont analysés par HPLC et TOC après filtration. L'influence du pH sur la cinétique de dégradation de la vanilline en fonction du temps d'irradiation est représentée sur la figure 12.

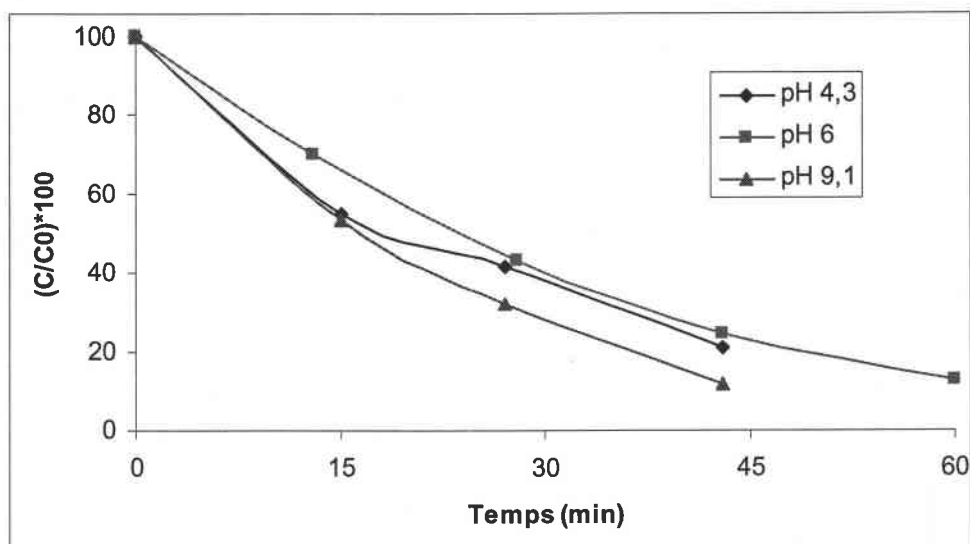


Figure 12 : Influence du pH sur la dégradation de la vanilline.

On peut constater que le pH a peu d'influence sur la cinétique de photodégradation de la vanilline dans nos expériences. Ce polluant possède donc les mêmes caractéristiques que la benzamide, c'est-à-dire : pas d'adsorption observable sur le TiO_2 et pas d'influence du pH sur la photodégradation. Le point de différence se situe sur la photolyse : 30% de la vanilline est dégradé après 120 minutes d'irradiation.

c- Influence des ions chlorures sur la photodégradation de la vanilline

Nous nous sommes intéressés à l'influence des ions chlorures sur la cinétique de photodégradation de la vanilline. Les expériences ont été réalisées sous irradiation artificielle et pour un volume de solution de 500 mL. Le pH de la solution n'est pas ajusté (pH = 4,3). La solution contient 30 mg/L de vanilline. Les ions chlorures sont ajoutés en solution après homogénéisation de la solution avec le TiO_2 P25. Les échantillons sont analysés après filtration (Whatman 0,45 μm) par HPLC (colonne apolaire C_{18} , solvant : eau/acétonitrile (90/10), débit 1mL/min) et TOC. La figure 13 représente l'influence des ions chlorures sur la cinétique de photodégradation de la vanilline en fonction du temps d'irradiation.

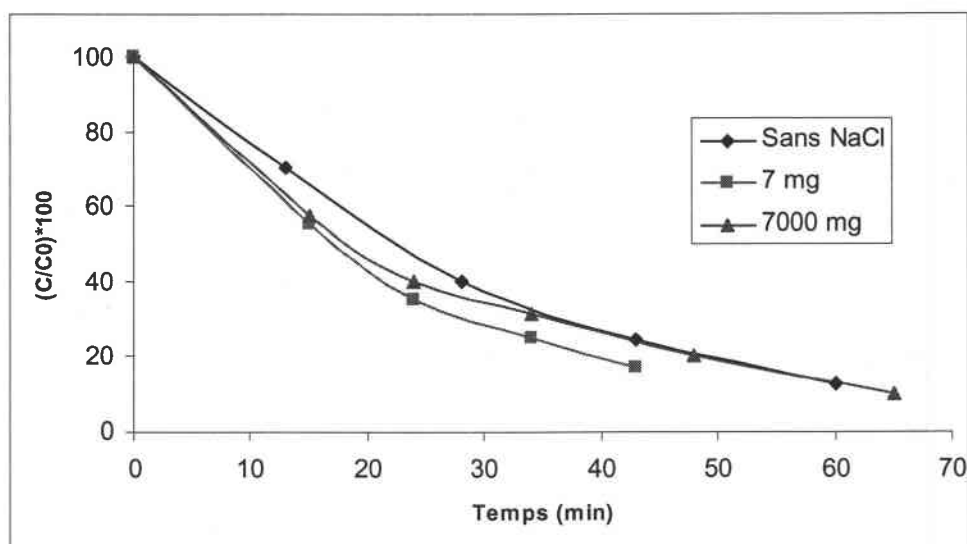


Figure 13 : Influence des ions chlorures sur la dégradation de la vanilline.

Contrairement aux autres polluants étudiés précédemment, les ions chlorures ont ici peu d'influence sur la cinétique de dégradation de la vanilline.

d- Photodégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et de vanilline sous irradiation artificielle

Après avoir étudié les facteurs qui influencent la cinétique de photodégradation de la vanilline, nous nous sommes intéressés à l'étude de la photodégradation du mélange d'acide 4-HBz et de la vanilline. Les expériences ont été réalisées sous irradiation artificielle à l'aide d'une lampe au Xénon. Nous avons dégradé un mélange équimolaire d'acide 4-HBz (28 mg/L) et de vanilline (30 mg/L), le volume de solution est de 500 mL. Le pH de la solution n'est pas ajusté (pH = 4). Une fois le TiO_2 ajouté à la solution, celle-ci est agitée 30 minutes dans le noir pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Ensuite, un échantillon est prélevé régulièrement afin d'être analysé par HPLC et TOC. La figure 14 représente la dégradation du mélange d'acide 4-hydroxybenzoïque et de la vanilline.

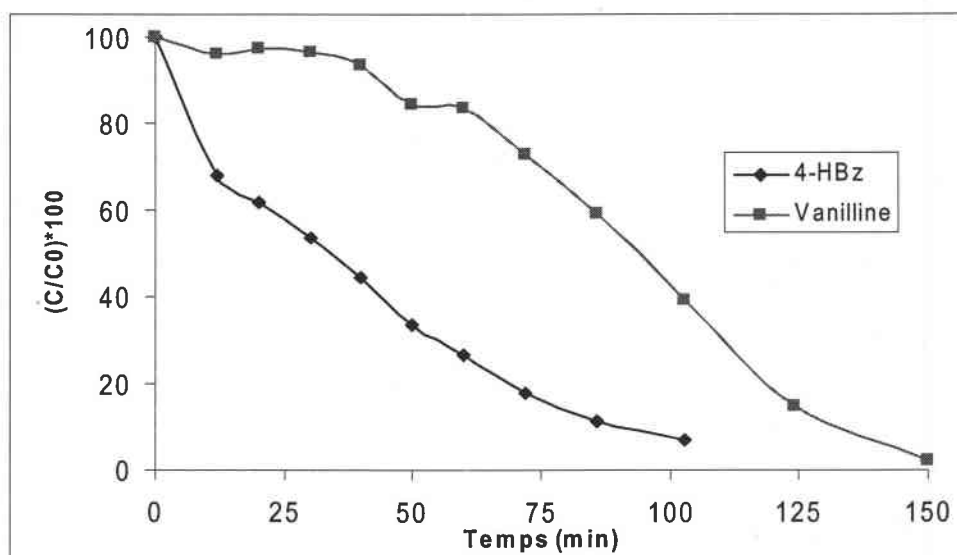


Figure 14 : Photodégradation du mélange acide 4-HBz et vanilline par TiO₂ P25.

On peut remarquer que la dégradation est similaire à la dégradation de la benzamide en présence d'acide 4-HBz. C'est-à-dire que dans un premier temps la vanilline n'est pratiquement pas dégradée, puis après 60 minutes, la cinétique de photodégradation de la vanilline augmente considérablement. Il y a bien dans ce cas une dégradation sélective de l'acide 4-HBz. Dans le tableau 4 sont rapportés les pourcentages de dégradation des différents polluants, seuls et en mélange, pour deux temps d'irradiation.

	% dégradé après 30 min	% dégradé après 100 min	% dégradé après 30 min (mél)	% dégradé après 100 min (mél)
4-HBz	63	99	46	92
Vanilline	56	99	3	60
(4-HBZ)/Van	1,1	1	15,3	1,5

Tableau 4 : Dégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et de vanilline.

Pour les deux composés seuls en solution, les cinétiques de photodégradation sont très proches. En effet, le rapport entre [HBz]/vanilline est d'environ 1 après 30 et 120 minutes d'irradiation.

A l'inverse en mélange, on peut constater qu'après seulement 30 minutes d'irradiation, environ la moitié de l'acide a été dégradée alors qu'il n'y a que 3% de la vanilline dégradée. La quantité d'acide photodégradée est 15 fois supérieure à la quantité de vanilline dégradée.

Après 100 minutes d'irradiation la quantité de vanilline dégradée a rapidement augmenté, le rapport [4-HBz]/[vanilline] diminue alors fortement. On peut considérer qu'il y a une dégradation sélective de l'acide 4-HBz durant la première partie du traitement. Ensuite, la vanilline se dégrade et la sélectivité diminue.

e- Influence des ions Cl^- sur la photodégradation du mélange 4-HBz/vanilline

Comme pour le mélange 4-HBz/Bz, nous avons suivi la photodégradation en présence d'ions chlorures. Les expériences ont été réalisées avec le même protocole opératoire cité ci-dessus. La figure 15 représente la dégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et de vanilline en présence d'ions chlorures ($[\text{NaCl}] = 10 \text{ g/L}$).

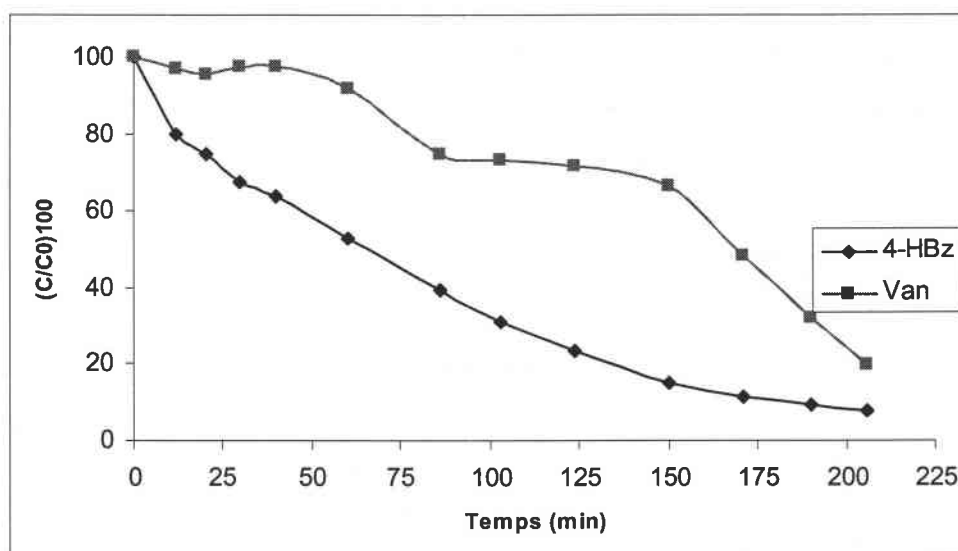


Figure 15 : Influence des ions Cl^- sur la dégradation du mélange 4-HBz et vanilline.

On peut remarquer que les cinétiques de dégradation sont diminuées en présence d'ions chlorures. Malgré la présence d'ions Cl^- , la sélectivité de la photodégradation de l'acide 4-HBz dans le mélange n'est pas influencée.

Au tableau 5 correspondent les pourcentages de dégradation des deux polluants à deux temps d'irradiation différents.

	% dégradé après 30 min	% dégradé après 100 min
4-HBz	33	70
Vanilline	3	28
4-HBz / Van	11	2,5

Tableau 5 : Influence des ions Cl^- sur la dégradation du mélange 4-HBz/vanilline.

On peut voir que la présence d'ions chlorures diminue la quantité d'acide 4-HBz et de vanilline dégradée. Dans le cas du mélange d'acide 4-Hbz/vanilline, on voit qu'il y a une sélectivité, correspondant au rapport $[4\text{-HBz}]/[\text{Bz}]$, importante durant la première heure d'irradiation. La présence d'ions chlorures ne permet pas d'augmenter cette sélectivité mais ralentit la cinétique de photodégradation des deux composés.

f- Photodégradation du mélange d'acide 4-HBz/vanilline sous irradiation naturelle à la Plateforme Solaire d'Almería

Dans le cadre du Projet Européen IHP-EU-2002, nous avons testé la dégradation du mélange d'acide 4-HBz et de la vanilline sous irradiation naturelle. Les expériences ont été réalisées dans un réacteur de 190 litres, avec une surface d'irradiation de 6 m^2 . La solution contient 30 mg/L de vanilline et 28 mg/L d'acide 4-HBz, la concentration en TiO_2 est fixée à $0,2 \text{ g/L}$. Cette expérience a été faite alors que nous ignorions l'effet de la concentration en catalyseur. Le pH de la solution n'est pas ajusté ($\text{pH} = 4$). La solution est homogénéisée 30 minutes (pour atteindre l'équilibre d'adsorption) avant d'être irradiée.

La figure 16 représente les cinétiques de dégradation du mélange d'acide 4-HBz et de la vanilline en fonction de l'énergie accumulée.

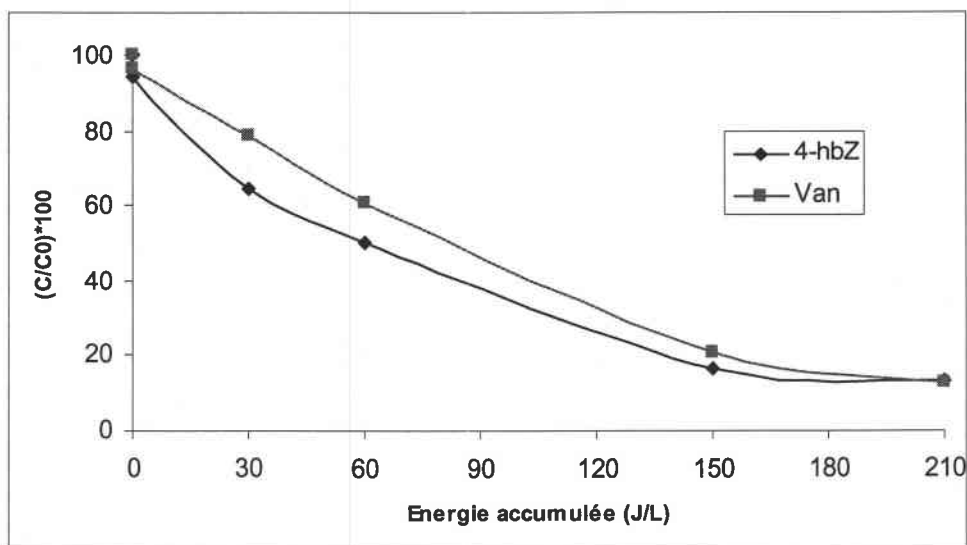


Figure 16 : Photodégradation du mélange sous rayonnement solaire et $[TiO_2] = 0,2 \text{ g/L}$.

A partir de cette figure on peut voir qu'il y a dégradation simultanée de l'acide 4-HBz et de la vanilline pour une faible concentration en TiO_2 . Comme pour le mélange 4-HBz/Bz, il nous est impossible d'expliquer ce résultat actuellement.

Sur la figure 17 est représentée l'évolution de la minéralisation totale de la solution en fonction du temps de l'énergie accumulée.

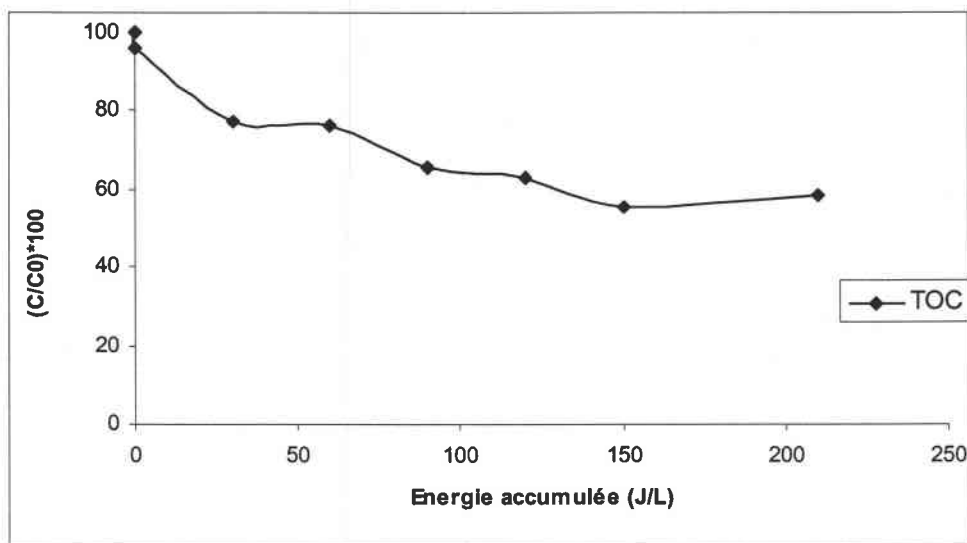


Figure 17 : Photodégradation du mélange suivie par TOC sous rayonnement solaire.

On peut voir que la cinétique de minéralisation totale du mélange d'acide 4-HBz et de vanilline est très lente sous irradiation naturelle. Il est possible d'augmenter la cinétique de minéralisation totale en augmentant la concentration de catalyseur en suspension.

IV.3.2- Dégradation d'un mélange d'acide 4-hydroxybenzoïque et d'aniline

Nous nous sommes intéressés à la photodégradation d'un mélange d'acide 4-Hbz et d'aniline. L'aniline est utilisée en industrie chimique dans différents procédés, tels que la synthèse de pesticides, de colorants,... . L'acide para-hydroxybenzoïque est un composé que l'on retrouve très fréquemment dans l'industrie agroalimentaire (huile d'olive, distillation,...).

Ces polluants ont été choisis pour leur affinité similaire avec la surface du TiO_2 . Ces deux composés s'adsorbent très rapidement mais la quantité maximale d'acide 4-Hbz adsorbée est 10 fois supérieure à la quantité maximale d'aniline adsorbée.

Les expériences ont été réalisées sous irradiation artificielle avec une lampe au Xénon. Le volume de solution irradiée est de 500 mL. Le pH de la solution n'est pas ajusté (pH = 4,5). Une agitation de 30 minutes dans le noir est nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption des différentes espèces. Les échantillons sont analysés par HPLC et TOC après filtration (Whatman 0,45 μm).

Dans un premier temps, nous avons étudié la photolyse et la cinétique de photodégradation d'une solution d'aniline par TiO_2 P25 en suspension (figure 18).

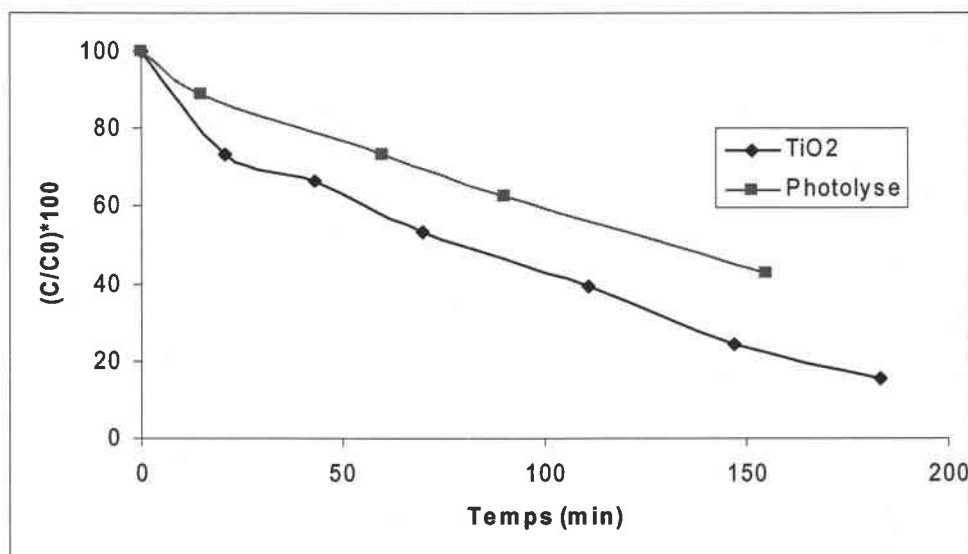


Figure 18 : Dégradation par photolyse et photocatalyse de l'aniline.

On peut remarquer que l'aniline est facilement dégradée par photolyse directe, disparition de 50% en 150 minutes. La cinétique de photodégradation de l'aniline par TiO_2 suit une loi de pseudo ordre 1. Il a été montré que la cinétique de dégradation de l'aniline est influencée par le $\text{pH}^{4,6}$. Celle-ci est d'autant plus rapide que le pH est élevé.

Nous avons ensuite étudié la photodégradation d'un mélange équimolaire d'acide 4-HBz et d'aniline. Ce mélange est très intéressant car les deux composés s'adsorbent à la surface du catalyseur. La figure 19 représente cette cinétique de dégradation du mélange en fonction du temps d'irradiation et sous rayonnement artificiel.

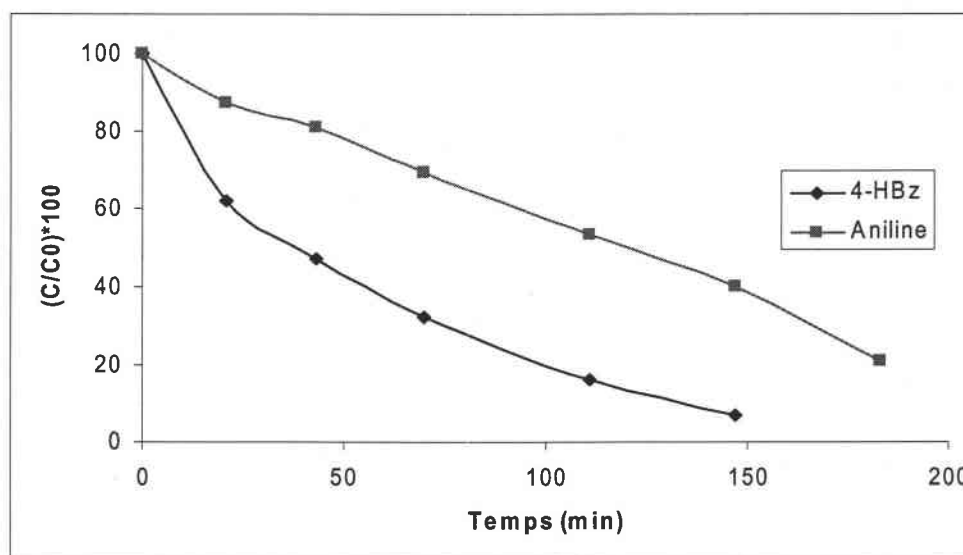


Figure 19 : Photodégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et d'aniline.

On peut remarquer que les deux composés sont dégradés simultanément avec cependant une vitesse plus rapide pour l'acide 4-HBz. Dans le tableau 6 sont reportés les pourcentages des produits dégradés pour différents temps d'irradiation (30 et 100 minutes).

	% dégradé après 30 min	% dégradé après 100 min	% dégradé après 30 min (mél.)	% dégradé après 100 min (mél.)
4-Hbz	63	99	45	80
aniline	30	55	15	42
(4-HBz)/aniline	2,1	1,8	3	1,9

Tableau 6 : Dégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et d'aniline

Pour les composés seuls en solution, la cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz est environ deux fois plus rapide que la cinétique de dégradation de l'aniline. En mélange, les deux polluants sont dégradés plus lentement. On observe une légère augmentation du rapport [4-HBz]/[aniline] pour 30 minutes d'irradiation.

IV.3.3- Dégradation d'un mélange de benzamide et d'aniline

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la dégradation d'un mélange équimolaire de benzamide et d'aniline. Ces deux composés ont été choisis pour leur comportement différent avec la surface du photocatalyseur. En effet, seule la benzamide ne s'adsorbe pas à la surface du TiO_2 .

Les expériences ont été réalisées au laboratoire sous rayonnement artificiel à l'aide d'une lampe au Xénon. Le volume de solution irradiée est de 500 mL. Le pH de la solution n'est pas ajusté ($\text{pH} = 4,5$). La solution est constituée d'un mélange équimolaire d'aniline et de benzamide (24 ppm). La solution est agitée 30 minutes dans le noir après l'ajout du TiO_2 (1 g/L) pour atteindre l'équilibre d'adsorption des espèces. Les échantillons sont analysés par HPLC et TOC après filtration (Whatman 0,45 μm). La figure 20 représente la cinétique de photodégradation du mélange d'aniline et de benzamide en fonction du temps d'irradiation.

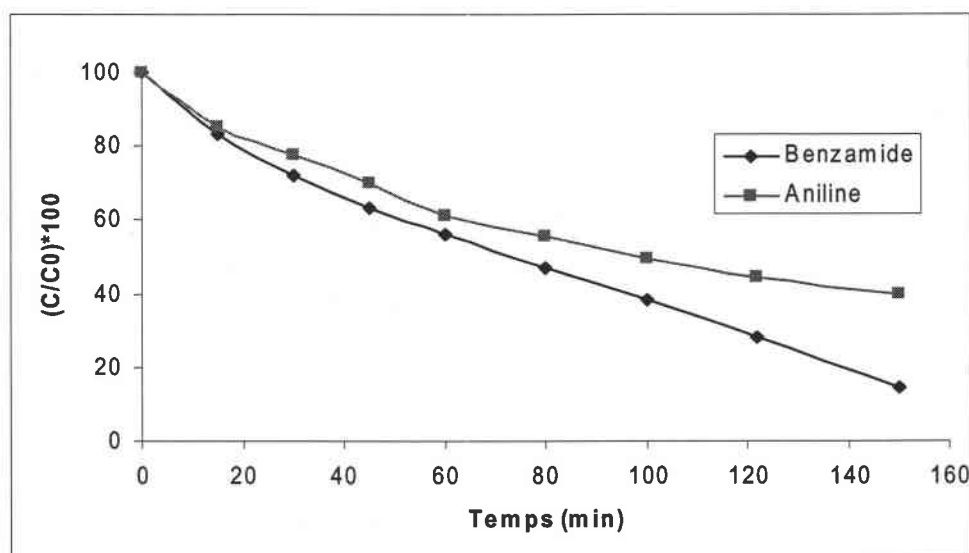


Figure 20 : Photodégradation d'un mélange de vanilline et de benzamide.

On peut remarquer que les cinétiques de photodégradation de l'aniline et de la benzamide sont identiques en mélange. Le tableau 7 représente les pourcentages de dégradation de l'aniline et de la benzamide après 30 et 100 minutes d'irradiation.

	% dégradé après 30 min	% dégradé après 100 min	% dégradé après 30 min (mél)	% dégradé après 100 min (mél)
Benzamide	56	99	28	60
Aniline	30	55	22	50
Bz / Aniline	1,9	1,8	1,3	1,2

Tableau 7 : Dégradation d'un mélange d'aniline et de benzamide.

Pour les composés seuls en solution, la quantité de benzamide dégradée après 30 et 100 minutes est environ deux fois plus importante que la quantité d'aniline dégradée dans le même temps. Lorsque ces polluants sont en mélange, la quantité de benzamide dégradée est similaire à la quantité d'aniline dégradée au même temps d'irradiation. Il n'y a donc aucune sélectivité dans ce mélange malgré l'adsorption de l'aniline sur la surface du photocatalyseur.

IV.3.4- Dégradation d'un mélange d'acide 4-hydroxybenzoïque et d'acide 2-hydroxybenzoïque

Dans cette dernière partie, nous avons essayé de dégrader un mélange d'isomères d'acide 2-HBz et 4-HBz. La dégradation sélective d'un mélange d'isomères par photocatalyse hétérogène serait une nouvelle application très importante dans l'industrie pharmaceutique par exemple. Les expériences ont été réalisées au laboratoire sous irradiation artificielle à l'aide d'une lampe au Xénon. Le volume de solution est de 500 mL. La solution est constituée d'un mélange équimolaire d'acide 2-HBz (28 mg/L) et d'acide 4-HBz (28 mg/L). La solution est agitée durant 30 minutes dans le noir pour atteindre l'équilibre d'adsorption des espèces. Il a été montré que la quantité d'acide 2-HBz, par rapport à l'acide 4-HBz, est deux fois plus importante à la surface du TiO₂ P25. La figure 21 représente les cinétiques de photodégradation du mélange équimolaire d'acide 4-HBz et d'acide 2-HBz en fonction du temps d'irradiation.

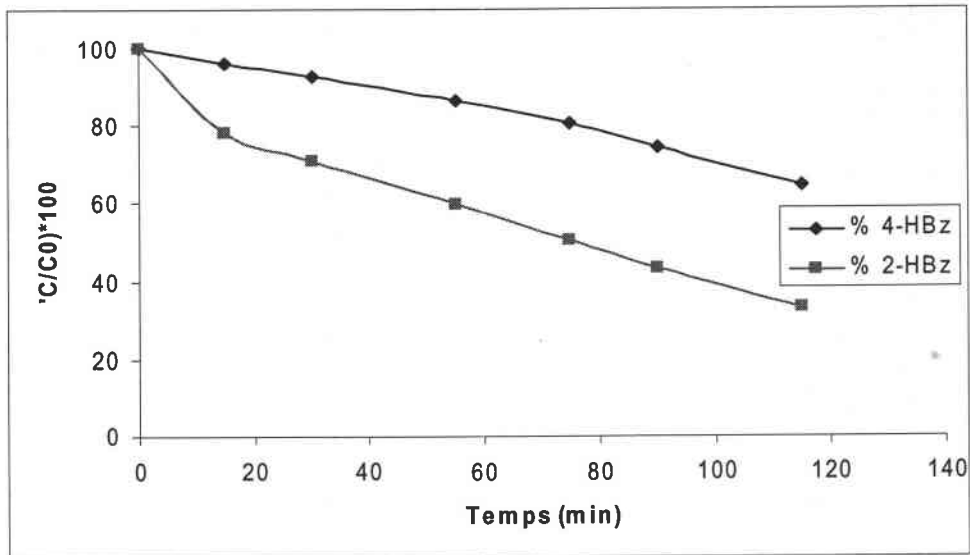


Figure 21 : Photodégradation d'un mélange d'acide 2-HBz et d'acide 4-HBz.

On peut remarquer que la dégradation des deux composés est simultanée. Dans le tableau 8 sont rapportés les pourcentages de dégradation des deux polluants pour deux temps d'irradiation.

	% dégradé après 30 min	% dégradé après 100 min
2-HBz	30	60
4-HBz	8	30
2-HBz / 4-HBzi	3,75	2

Tableau 8 : Dégradation d'un mélange d'isomères (acide 2-HBz et 4-HBz).

On peut voir que la quantité d'acide 2-HBz dégradée est plus importante que la quantité d'acide 4-HBz dégradée dans le même temps d'irradiation. Après 30 minutes d'irradiation, la quantité d'acide 2-HBz dégradée est environ 4 fois supérieure à la quantité d'acide 4-HBz dégradé. Il est nécessaire de compléter cette expérience par la dégradation des deux composés seuls en solution pour bien exploiter ces résultats.

Références bibliographiques

- [1] SHIMIZU K. I., KANEKO T., FUJISHIMA T., KODAMA T., YOSHIDA H., KITAYAMA Y., Selective oxidation of liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO₂ pillared clays, *Applied Catalysis A : General*, 225, 185-191, (2002).
- [2] GHOSH-MUKERJI S., HAICK H., SCHVARTZMAN M., PAZ Y., Selective photocatalysis by means of molecular recognition, *Journal of American Chemistry Society*, 123, 10776-10777, (2001).
- [3] PISCOPO A., ROBERT D., MARZOLIN C., WEBER J. V., TiO₂ supported on glass fiber for the photocatalytic degradation of benzamide, *Journal of Materials Science Letters*, 19, 683-684, (2000).
- [4] L. WENHUA, L. HONG, C. SAO'AN, Z. JIANQING, C. CHUNAN, Kinetic of photocatalytic degradation of aniline in water over TiO₂ supported on porous nickel, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 131, 125-132, 2000
- [5] L. SANCHEZ, J. PERAL, X. DOMENECH, Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation, *Applied Catalysis B : Environmental*, 19, 59-65, 1998
- [6] L. SANCHEZ, J. PERAL, X. DOMENECH, Photocatalyzed destruction of aniline in UV-illumination aqueous TiO₂ suspensions, *Electrochimica Acta*, 42(12), 1877-1882, 1997

Liste des figures

Figure 1 : Cinétique de photodégradation du mélange 4-HBz et Bz par TiO ₂ P25	p 138
Figure 2 : Influence de la concentration en TiO ₂ sur la cinétique de dégradation du mélange sous irradiation artificielle	p 140
Figure 3 : Influence de la concentration en TiO ₂ sur la cinétique de dégradation du mélange sous irradiation naturelle	p 143
Figure 4 : Evolution du TOC en fonction de la concentration en TiO ₂	p 143
Figure 5 : Influence de la concentration en acide 4-HBz sur la dégradation du mélange	p 145
Figure 6 : Evolution du TOC en fonction de la concentration en acide 4-HBz dans le mélange	p 145
Figure 7 : Influence du pH sur la dégradation de la Bz en mélange avec l'acide 4-HBz	p 147
Figure 8 : Influence du pH sur la minéralisation totale du mélange en solution	p 149
Figure 9 : Dégradation du mélange acide 4-HBz et Bz sans NaCl	p 150
Figure 10 : Influence des ions Cl ⁻ sur la cinétique de dégradation du mélange 4-HB/Bz	p 150
Figure 11 : Dégradation par photolyse et photocatalyse de la vanilline	p 154
Figure 12 : Influence du pH sur la dégradation de la vanilline	p 155
Figure 13 : Influence des ions chlorures sur la dégradation de la vanilline	p 156
Figure 14 : Photodégradation du mélange acide 4-HBz et vanilline par TiO ₂ P25	p 157
Figure 15 : Influence des ions Cl ⁻ sur la dégradation du mélange 4-HBz et vanilline	p 158
Figure 16 : Photodégradation du mélange sous rayonnement solaire, [TiO ₂] = 0,2 g/L	p 160
Figure 17 : Photodégradation du mélange suivie par TOC sous rayonnement solaire	p 160
Figure 18 : Dégradation par photolyse et photocatalyse de l'aniline	p 161
Figure 19 : Photodégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et d'aniline	p 162
Figure 20 : Photodégradation d'un mélange de vanilline et de benzamide	p 163
Figure 21 : Photodégradation d'un mélange d'acide 2-HBz et d'acide 4-HBz	p 165

Liste des tableaux

Tableau 1 : Influence de la concentration en TiO_2 sur les pourcentages de dégradation à différents temps d'irradiation	p 141
Tableau 2 : Influence du pH sur le pourcentage de dégradation à différents temps d'irradiation	p 147
Tableau 3 : Influence des ions Cl^- sur la dégradation du mélange 4-HBz/Bz	p 151
Tableau 4 : Dégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et de vanilline	p 157
Tableau 5 : Influence des ions Cl^- sur la dégradation du mélange 4-HBz/vanilline	p 159
Tableau 6 : Dégradation d'un mélange d'acide 4-HBz et d'aniline	p 162
Tableau 7 : Dégradation d'un mélange d'aniline et de benzamide	p 164
Tableau 8 : Dégradation d'un mélange d'isomères (acide 2-HBz et 4-HBz)	p 165

Conclusion

Mes recherches ont porté sur la dégradation de molécules organiques en solution aqueuse, exclusivement par le dioxyde de titane (TiO_2), sous irradiation artificielle et solaire. Nous avons cherché à comprendre les mécanismes fondamentaux de la dégradation photocatalytique en étudiant, par exemple, l'influence de l'adsorption des molécules sur le solide ou encore les effets du pH ou de l'addition de sels. Le problème de la séparation du TiO_2 en suspension est crucial pour les applications de la méthode. C'est pourquoi, nous avons préparé du TiO_2 supporté et testé les solides obtenus.

Dans un premier temps, nous avons comparé l'activité photocatalytique de différents catalyseurs (TiO_2) commerciaux. On a pu montrer que le TiO_2 Degussa P²⁵ possède la meilleure activité photocatalytique pour la dégradation de l'acide para-hydroxybenzoïque (4-HBz) et la benzamide (Bz). Nous avons choisi ce catalyseur comme référence.

L'étude de l'adsorption de l'acide 4-HBz sur le TiO_2 P25 a été réalisée. La cinétique d'adsorption est très rapide et il est possible d'adsorber un maximum de 45 mg d'acide 4-HBz par gramme de catalyseur. On a pu voir que le pH a une influence sur l'adsorption de l'acide 4-HBz : plus le pH augmente, moins l'acide est adsorbé à la surface du catalyseur.

Le pH joue un rôle important sur la cinétique de dégradation photocatalytique de l'acide 4-HBz. En effet, suivant le pH la charge de surface du TiO_2 varie. On observe la même influence entre l'adsorption et les cinétique de dégradation pour le pH (plus le pH augmente, moins la cinétique de dégradation est rapide). A l'inverse, la benzamide est peu influencé par le pH.

Nous avons également caractérisé l'influence des ions chlorures sur les cinétique de dégradation de ces deux polluants. La présence d'ions Cl^- diminue considérablement les cinétiques d'élimination de l'acide 4-HBz et de la Bz. On en a déduit que les ions chlorures s'adsorbent à la surface du TiO_2 et diminuent les interactions catalyseur/polluant.

La synthèse de TiO_2 par voie sol-gel a été réalisée pour obtenir un catalyseur ayant des propriétés physico-chimiques déterminés. Le catalyseur formé doit subir un traitement thermique pour cristalliser dans la forme anatase. On a trouvé que les conditions optimales sont : 20 heures de traitement thermique à 500°C .

Nous nous sommes également intéressés à la fixation du TiO_2 sur de la fibre de verre. Le catalyseur supporté permet d'éliminer l'étape de filtration des particules de TiO_2 en vue d'une utilisation industrielle du procédé. Deux modes de fixation ont été réalisés : La fixation de TiO_2 P25 sur de la fibre de verre (méthode Saint-Gobain) et la fixation de TiO_2 sol-gel sur la fibre de verre (procédé du laboratoire). Dans les deux cas, le catalyseur est relativement bien fixé sur la fibre de verre.

L'activité du TiO_2 supporté est suffisante pour dégrader les solutions de benzamide et d'acide 4-HBz. Nous avons pu tester la fibre de verre avec du TiO_2 sol-gel supporté pour la dégradation de la benzamide dans une installation semi-industrielle à la Plate-forme Solaire d'Almería en Espagne. Ainsi, la fibre peut être réutilisée plusieurs fois sans perte d'activité photocatalytique.

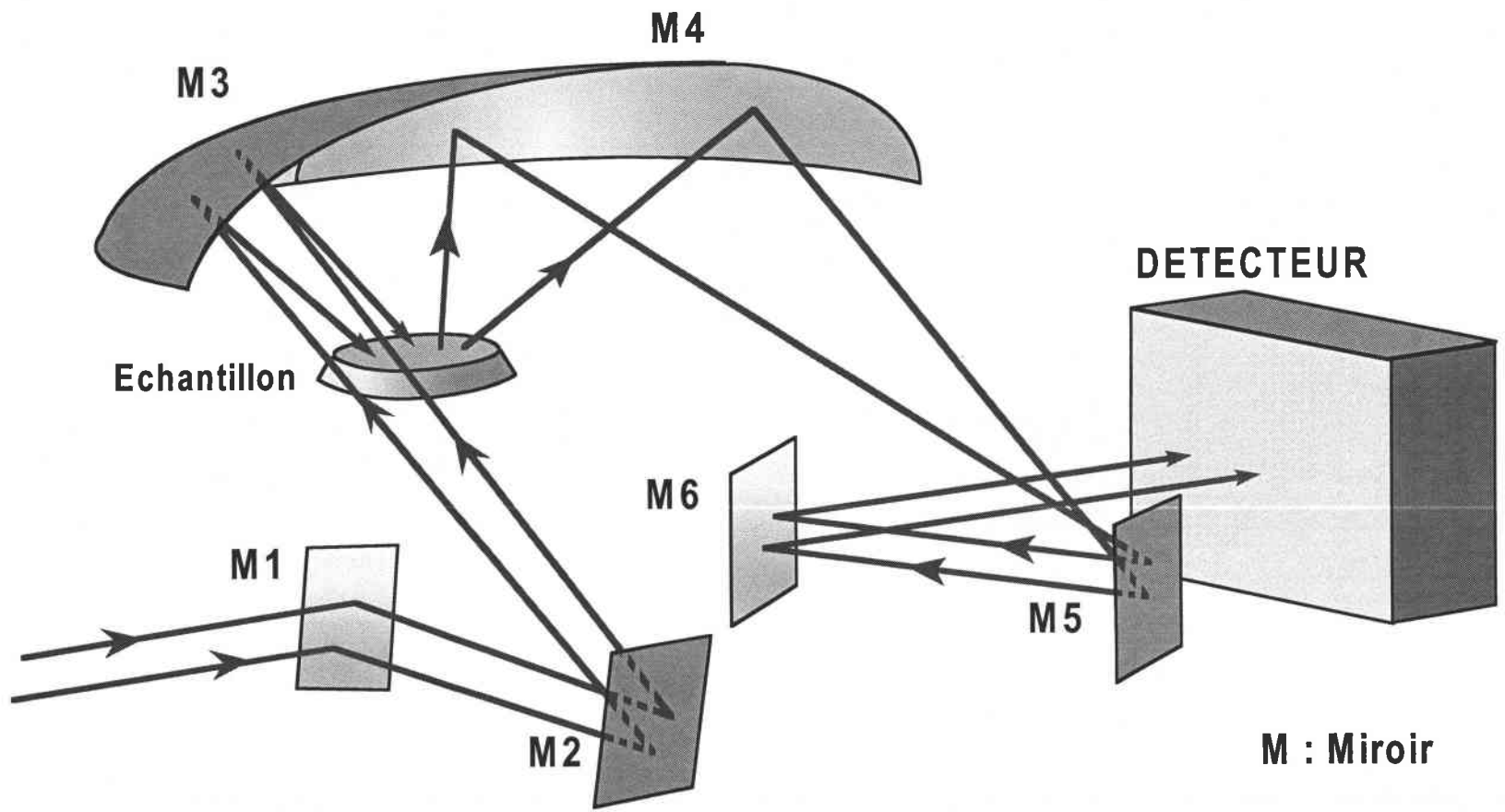
Dans le dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à la dégradation de mélanges de polluants. Nous avons pu mettre en évidence une sélectivité dans le processus de dégradation. Pour le mélange «équimolaire d'acide 4-HBz et de Bz, on observe dans un premier temps la dégradation essentielle de l'acide 4-HBz. Puis, lorsqu'environ 80% de l'acide initial a été éliminé, la benzamide est dégradée.

Pour essayer de comprendre ce phénomène, nous avons étudié l'influence de la concentration en TiO_2 . On a pu voir que plus la concentration en TiO_2 est importante, plus la sélectivité (rapport des pourcentages de dégradation à un temps donné d'irradiation) est importante. Le pH influence aussi la sélectivité de la dégradation. Ainsi, il est nécessaire d'être en milieu acide pour observer la meilleure sélectivité. En milieu basique, la sélectivité est inversée c'est-à-dire qu'on dégrade préférentiellement la benzamide par rapport à l'acide 4-HBz. Les ions chlorures ne permettent pas d'obtenir un gain de sélectivité important mais permettent de fortement ralentir les cinétiques de dégradation des deux composés.

Nous nous sommes également penché sur la dégradation d'autres mélanges. On retrouve une dégradation sélective pour le mélange d'acide 4-HBz et de la vanilline. La vanilline a le même comportement que la benzamide (pas d'adsorption et peu d'influence du pH sur la cinétique de dégradation).

Enfin, nous avons testé la dégradation d'un mélange d'isomères (acide 2-HBz et 4-HBz). On observe une dégradation simultanée des deux composés. Toutefois, le rapport entre les pourcentages dégradés après 30 minutes d'irradiation montre que l'acide 2-HBz est dégradé 4 fois plus rapidement que l'acide 4-HBz.

Pour résumé, il est possible d'obtenir une dégradation sélective lorsque seulement un des polluants s'adsorbe à la surface du TiO_2 . Le deuxième polluant ne doit pas subir de photolyse directe, être peu influencé par le pH. Il est également nécessaire de travailler avec une grande concentration en TiO_2 .



Annexe 1 : Principe de la DRIFT

Chemin optique suivi par le faisceau infrarouge lors d'une analyse DRIFT au moyen de l'accessoire Graseby Specac "Selector"

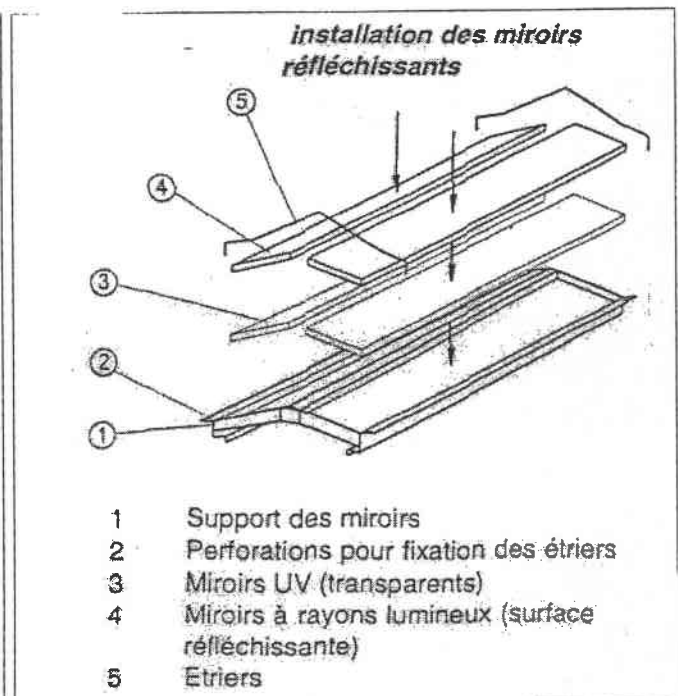
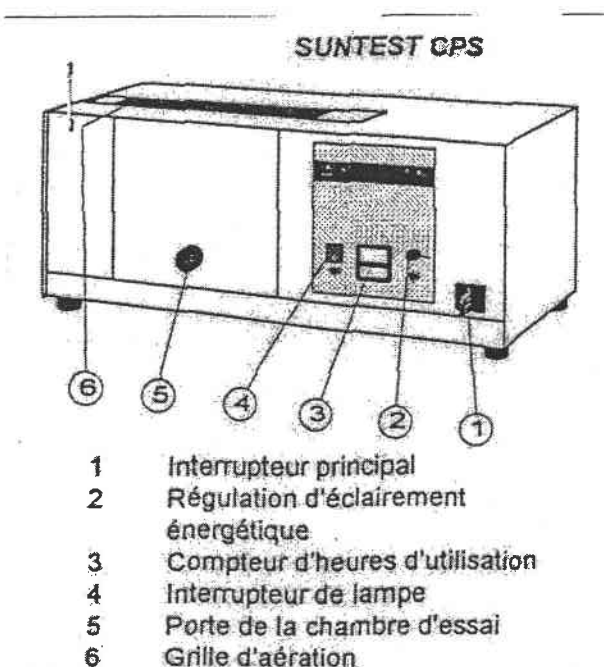
Annexe 2 : La chambre solaire

La chambre solaire comprend les équipements suivants :

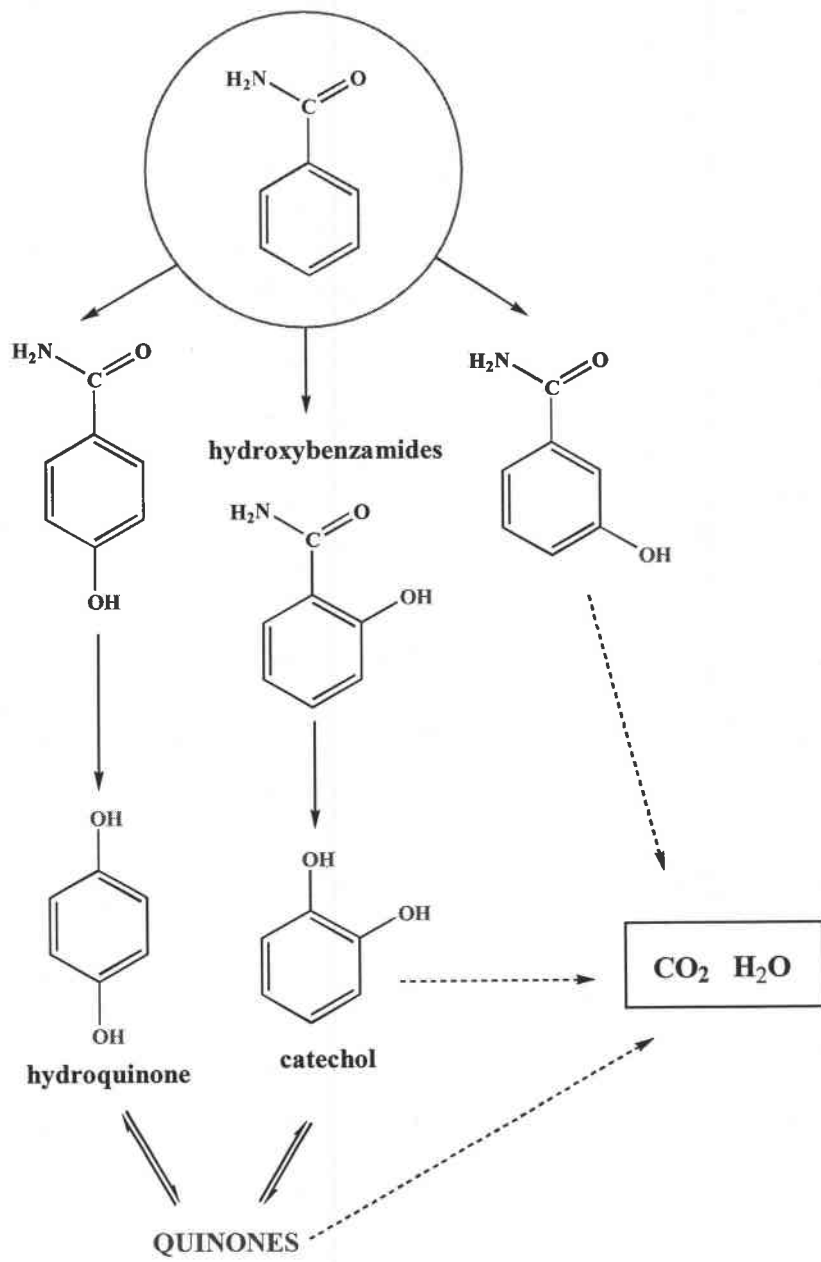
- un interrupteur principal
- un régulateur d'éclairage énergétique
- un compteur d'heures d'utilisation
- un interrupteur de lampe
- une lampe à xénon ($300 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$)
- un capteur pour la régulation de l'éclairage énergétique relative
- une table pour recevoir les échantillons

Sous la lampe, une coupole en verre quartzéux présentant un revêtement à réflexion sélective laisse passer les rayons U.V. et lumineux, mais réfléchit les rayons IR. Les rayons IR ainsi réfléchis sont sans danger et sont évacués par la grille d'aération supérieure. Les rayons U.V. et lumineux du rayonnement xénon, dirigés dans un premier temps vers la partie supérieure de la chambre d'essai, sont réfléchis et dirigés vers la table à échantillons à l'aide de miroirs disposés au-dessus de la lampe.

Le domaine d'éclairage énergétique est compris entre 250 et 765 W/m². Le réglage se fait à l'aide d'une photodiode qui régule électroniquement l'éclairage énergétique. La température est régulée par un ventilateur et un capteur situé dans le flux d'air.



Annexe 3 : Schéma de dégradation de la benzamide



Résumé

Mes recherches ont porté sur la dégradation de molécules organiques en solution aqueuse, exclusivement par le TiO_2 , sous irradiation artificielle et solaire. Deux polluants ont été utilisés la benzamide (Bz) et l'acide 4-hydroxybenzoïque (4-HBz).

Le pH joue un rôle important sur la cinétique de dégradation photocatalytique de l'acide 4-HBz. Suivant le pH la charge de surface du TiO_2 varie. On observe la même influence entre l'adsorption et les cinétiques de dégradation pour le pH (plus le pH augmente, moins la cinétique de dégradation est rapide). A l'inverse, la Bz est peu influencée par le pH.

Nous avons étudié l'influence des ions Cl^- sur la dégradation de ces deux polluants. La présence d'ions Cl^- diminue les cinétiques d'élimination de l'acide 4-HBz et de la Bz. On en a déduit que les ions Cl^- s'adsorbent à la surface du TiO_2 et diminuent les interactions catalyseur/polluant.

La synthèse de TiO_2 par voie sol-gel a été réalisée pour obtenir un catalyseur ayant des propriétés physico-chimiques déterminées. Nous nous sommes également intéressés à la fixation du TiO_2 sur de la fibre de verre. L'activité du TiO_2 supporté est suffisante pour dégrader les solutions de Bz et d'acide 4-HBz. La fibre peut être réutilisée plusieurs fois sans perte d'activité photocatalytique.

La dégradation de mélanges de polluants a été étudiée. Nous avons pu mettre en évidence une sélectivité dans le processus de dégradation. Pour le mélange équimolaire d'acide 4-HBz et de Bz, on observe dans un premier temps la dégradation essentielle de l'acide 4-HBz. Puis, lorsqu'environ 80% de l'acide initial a été éliminé, la Bz est dégradée.

Nous avons montré qu'il est nécessaire d'être en milieu acide pour observer la meilleure sélectivité. En milieu basique, la sélectivité est inversée : on dégrade préférentiellement la Bz par rapport à l'acide 4-HBz. Les ions Cl^- ne permettent pas d'obtenir un gain de sélectivité mais permettent de ralentir les cinétiques de dégradation des deux composés.

Abstract

My researches concerned the degradation of organic molecules in aqueous solution, exclusively by the TiO_2 , under artificial and natural irradiation. Two pollutants were used : benzamide (Bz) and 4-hydroxybenzoic acid (4-HBz).

The pH plays an important role on the kinetics of photocatalytic degradation of the 4-HBz acid. According to the pH, surface's charge of the TiO_2 varies. We observe the same influence between the adsorption and the kinetics of degradation for the pH (more the pH increases, less the kinetics of degradation are fast). On the contrary, Bz is little influenced by the pH.

We studied the influence of the ions Cl^- on the degradation of these two pollutants. The presence of ions Cl^- decreases the kinetics of elimination of 4-HBz acid and Bz. We deduced from it that the ions Cl^- were adsorbed at the surface of the TiO_2 and decreases the interactions catalyst / pollutant.

TiO_2 's synthesis by sol-gel method was realized to obtain a catalyst having definite physico-chemical properties. We were also interested in the fixation of the TiO_2 on some fibreglass. The activity of the supported TiO_2 is sufficient to degrade the solutions of Bz and 4-HBz acid. The fibreglass can be reused several times without loss of photocatalytic activity.

The degradation of pollutant mixtures was studied. We were able to put in evidence a selectivity in the process of degradation. For the equimolar mixture of 4-HBz acid and Bz, we observe at first the essential degradation of the acid 4-HBz. Then, when about 80 % of the initial acid was eliminated, Bz is degraded.

We showed that it is necessary to be in acid middle to observe the best selectivity. In basic middle, the selectivity is inverted: we degrade preferentially Bz with regard to the acid 4-HBz. The ions Cl^- do not allow obtaining an earning of selectivity but allowing slow downs the kinetics of degradation of both compounds.