



HAL
open science

Procédé d'élimination de la pollution de l'air par traitement photocatalytique : application aux COVs

Guillaume Vincent

► **To cite this version:**

Guillaume Vincent. Procédé d'élimination de la pollution de l'air par traitement photocatalytique : application aux COVs. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL037N . tel-01752994

HAL Id: tel-01752994

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752994v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



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>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE – I.N.P.L.
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES – E.N.S.I.C.

Département de Chimie Physique des Réactions, UMR 7630 CNRS, Nancy-Université

THESE

Présentée à l'INPL

Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR

Spécialité : Génie des Procédés

par

Guillaume VINCENT

**Procédé d'élimination de la pollution de l'air par
traitement photocatalytique : application aux COVs**

Soutenue publiquement le 4 septembre 2008 devant la Commission d'Examen

Rapporteurs : Mme Chantal GUILLARD
M. Didier ROBERT

Examineurs : Mme Christa FITTSCHEN
M. Eric SCHAER
M. Paul-Marie MARQUAIRE
M. Orfan ZAHRAA

Invité : M. Michel BOUCHY

Remerciements

Ce travail a été réalisé au DCPR (*Département Chimie Physique des Réactions à l'Ecole Nationale des Industries Chimiques*).

J'aimerais tout d'abord remercier mes responsables de thèse, Messieurs Paul-Marie Marquaire et Orfan Zahraa, qui ont rendu ce travail à la fois très motivant et enrichissant. Ils ont su m'accorder leur confiance et leur soutien durant mes investigations de recherche.

Ce travail a été effectué en collaboration avec le PC2A (*Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère*). Je remercie en particulier Madame Christa Fittschen pour son aide précieuse et ses discussions fructueuses sur les techniques spectroscopiques inhérentes à la détection de radicaux en phase gazeuse.

Je remercie Messieurs Michel Bouchy, Eric Schaer et Paul-Marie Marquaire du DCPR qui ont su contribuer à l'enrichissement de ma thèse, en particulier, dans des domaines complémentaires tels que la photochimie, la dynamique des fluides et la cinétique radicalaire.

Que Madame Chantal Guillard et Monsieur Didier Robert trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Que Messieurs Eric Schaer, Michel Bouchy et Madame Christa Fittschen soient assurés de ma reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de ce jury malgré toutes leurs obligations.

Je tiens à exprimer également ma reconnaissance et mon amitié à l'ensemble du personnel technique et administratif pour sa contribution au bon déroulement de ces travaux.

Enfin, j'exprime ma plus grande reconnaissance à mon épouse, Emilie, pour son soutien moral et affectif.

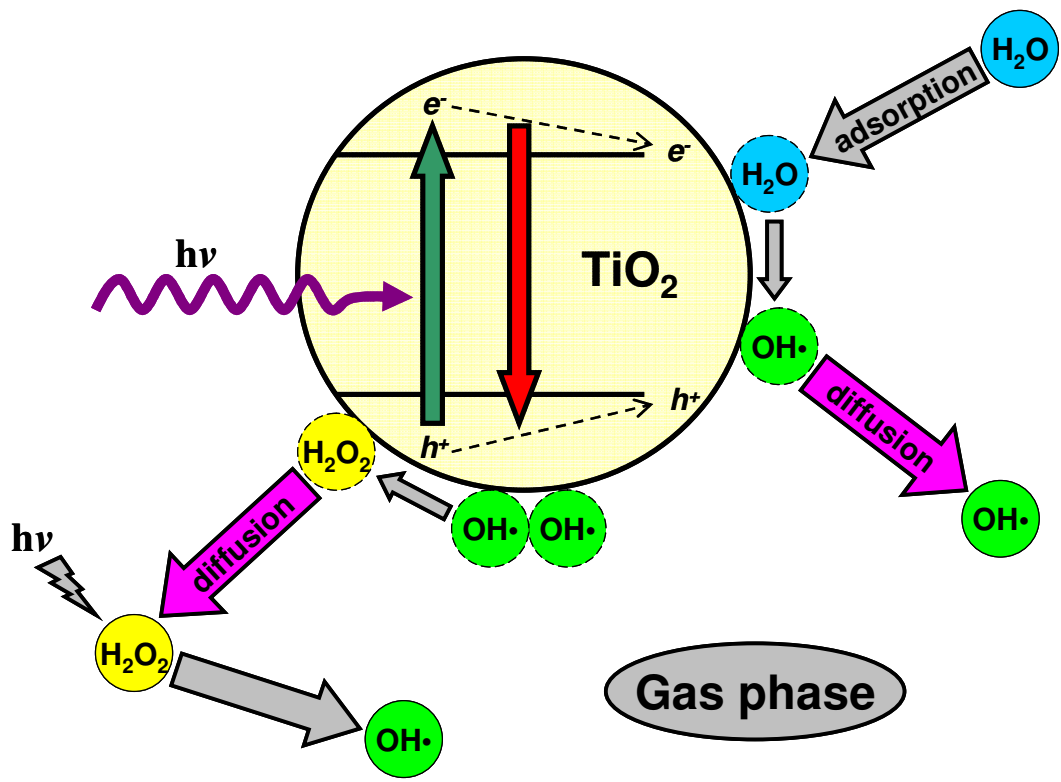


Illustration de la diffusion d'espèces oxygénées actives dans la phase gazeuse lors d'un processus photocatalytique

<u>Chapitre I : Processus photocatalytique – Etat de l’art</u>	1
<i>Introduction générale</i>	1
I. Traitements classiques des COVs	3
A. Procédés destructifs	3
B. Procédés avec transfert et récupération	4
C. Une technique prometteuse en émergence : la photocatalyse	6
II. Photocatalyse hétérogène	7
A. Principe de la catalyse hétérogène	7
B. Principe de la photocatalyse	9
C. Les semi-conducteurs en photocatalyse	11
D. Facteurs influençant le processus photocatalytique	12
E. Réacteurs utilisant la lumière artificielle	28
F. Réacteurs solaires	38
<i>Conclusion du Chapitre I</i>	41
<u>Chapitre II : Méthodes expérimentales</u>	43
I. Dispositif expérimental	43
A. Préparation du mélange gazeux	44
B. Composition du mélange gazeux à l’entrée du réacteur	48
II. Caractéristiques du réacteur annulaire	51
A. Configuration du réacteur annulaire	51
B. Caractéristiques de la source UV	53
C. Caractérisation des supports photocatalytiques	56
D. Caractérisation du réacteur annulaire	63
III. Analyse du mélange gazeux	75
A. Dispositif d’échantillonnage	75
B. Conditions chromatographiques en phase gazeuse	76
C. Etalonnage du système chromatographique	77
IV. Répétabilité de la mesure	79
V. Conditions de fonctionnement de l’unité photocatalytique	80
<i>Conclusion du Chapitre II</i>	82

<u>Chapitre III : Dégradation photocatalytique de la méthyléthylcétone (MEK)</u>	83
I. Etude de la limitation du transport (fibres de verre)	85
II. Influence de la concentration initiale	86
III. Influence de l'éclairement incident	90
IV. Influence de l'oxygène et de l'humidité relative (fibres de verre)	96
V. Sous-produits de la dégradation photocatalytique de la MEK	98
A. Identification des sous-produits	98
B. Effet de l'humidité relative sur la production d'acétaldéhyde (fibres de verre)	100
C. Modèle de Langmuir-Hinshelwood avec compétition d'adsorption	101
D. Mécanisme de dégradation photocatalytique de la MEK	106
<i>Conclusion du Chapitre III</i>	110
<u>Chapitre IV : Dégradation photocatalytique de l'acétone</u>	112
I. Transfert de masse externe et interne	113
A. Transport externe	113
B. Transport interne	115
II. Influence de la concentration initiale	116
III. Effet de l'éclairement incident	119
IV. Effet du temps de contact	122
V. Effet de l'humidité relative	125
VI. Produits intermédiaires de la réaction	127
A. Identification des sous-produits de l'acétone	127
B. Mécanisme de dégradation photocatalytique de l'acétone	130
<i>Conclusion du Chapitre IV</i>	134
<u>Chapitre V : Dégradation photocatalytique du 1-propanol</u>	136
I. Identification des sous-produits en phase gazeuse	137
II. Mise en régime du photoréacteur	138
III. Influence de la concentration initiale	142
IV. Influence de l'éclairement incident	151

V. Influence du temps de contact	156
VI. Influence de l'humidité relative	158
VII. Mécanisme de dégradation photocatalytique du 1-propanol	161
Conclusion du Chapitre V	164
<u>Chapitre VI : Réactions hétéro-homogènes en photocatalyse</u>	167
I. Piégeage des radicaux hydroxyles (OH•) par l'acide salicylique	169
A. Principe du piégeage des radicaux hydroxyles (OH•)	169
B. Dispositif expérimental utilisé pour le piégeage des radicaux hydroxyles (OH•)	170
C. Détermination de la concentration en radicaux hydroxyles	174
D. Résultats du piégeage des radicaux hydroxyles	175
II. Détection des radicaux HO ₂ • par cw-CRDS	176
A. CRDS : principes généraux	177
B. Dispositif expérimental de cw-CRDS	181
C. Résultats et discussion	186
III. Détection des radicaux OH• par LIF	191
A. Principe de la fluorescence	191
B. Dispositif expérimental de LIF	192
C. Résultats et discussion	196
Conclusion du Chapitre VI	207
Conclusions & Perspectives	209
Références bibliographiques	214
Annexes	

Chapitre I

Processus photocatalytique

–

Etat de l'art

A l'exception de quelques phénomènes naturels (éruptions volcaniques, feux de forêts, processus de fermentation etc.), la dégradation de la qualité de l'air est le résultat des activités anthropiques et les polluants sont nombreux, avec pour certains des risques sanitaires avérés. Entre autres, les Composés Organiques Volatils (COVs) sont émis par de nombreuses activités industrielles et domestiques. Les principales sources polluantes sont les solvants utilisés dans la peinture, dans les produits de nettoyage, dans les industries de l'encre et des vernis.

Est considéré comme COV tout composé qui, à l'exclusion du méthane, contient du carbone et de l'hydrogène, lequel peut être substitué par d'autres atomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes, en particulier le chlore ou le fluor, mais sont exclus les oxydes de carbones et les carbonates. Ces composés se trouvent à l'état de gaz ou de vapeur dans les conditions normales de température et de pression. Cette définition très large est complétée par un critère physique à savoir la pression de vapeur saturante qui est supérieure à 10 Pa (0,1 mbar) à la température de 20°C.

Les émissions de COVs ont un impact direct sur l'Homme. L'un des premiers faits reconnus a été une relation entre l'exposition à des vapeurs de benzène et la leucémie (effets cancérogènes). L'exposition aux COVs peut être associée à une augmentation des symptômes des maladies des voies respiratoires supérieures et inférieures, à des maux de tête, à une irritation sensorielle et à des éruptions cutanées.

Les COVs rejetés dans l'atmosphère participent à des réactions chimiques radicalaires complexes. Celles-ci induisent une augmentation de la concentration d'ozone dans la troposphère (altitude comprise entre 0 et 10 km) en présence d'un rayonnement ($h\nu$) de courte longueur d'onde (< 400 nm). Concernant la santé humaine, l'ozone est connu pour ses effets indésirables sur les voies respiratoires. L'ozone induit également une diminution de la croissance et des nécroses sur les végétaux. De même, des effets sont importants sur les matériaux comme les surfaces peintes, les plastiques, les caoutchoucs qui ont tendance à vieillir plus rapidement. L'ozone est aussi un puissant gaz à effet de serre : il absorbe dans l'infrarouge le rayonnement du sol avec un coefficient 2000 fois plus fort qu'une molécule de dioxyde de carbone.

Le traitement des rejets est souvent rendu obligatoire pour ne pas dépasser un flux annuel autorisé. Les traitements sont nombreux : incinération, condensation, absorption avec ou sans réaction chimique, adsorption, dégradation biologique et photocatalyse. Le traitement idéal, s'il existe, serait celui qui consomme le moins de produits, le moins d'énergie et qui ne rejeterait rien de nocif dans l'environnement. Dans ce cadre de contraintes, la photocatalyse bénéficie de nombreux atouts : elle nécessite pas de co-produits, demande peu d'énergie et minimise les rejets secondaires car c'est un procédé d'oxydation qui permet d'obtenir une excellente minéralisation des polluants.

I. Traitements classiques des COVs

Les procédés communément utilisés pour le traitement des COVs sont divisés en deux grandes catégories suivant que le processus utilisé est soit *destructif*, soit *récupératif*.

A. Procédés destructifs

1. Oxydation thermique

L'oxydation thermique représente environ 60% des traitements des COVs mis en place actuellement (LeCloirec, 2004; Soltys, 1998). Cette technique de destruction consiste à brûler les molécules organiques présentes dans l'air pour produire du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau. La mise en œuvre la plus simple consiste à injecter l'air pollué dans une flamme de gaz naturel (CH_4) où se produit l'oxydation thermique (Fig. 1). La température de l'enceinte est de l'ordre de 750°C et le temps de séjour d'environ 0,2 à 2 s. Le système peut être autotherme, (il s'entretient sans apport d'énergie complémentaire), si la concentration en COV est supérieure à 10 g/m^3 . Ce procédé permet également une récupération de la chaleur par échangeur. Cependant ce système présente un inconvénient environnemental pour la destruction des composés comportant des hétéroatomes comme du soufre, de l'azote ou des halogènes (chlore, fluor, brome, iode). En effet, dans ce cas, l'oxydation produirait respectivement du SO_2 , des NO_x ou des composés halogénés comme l'acide chlorhydrique (HCl). Cet ensemble de composés est déjà soumis à réglementation.

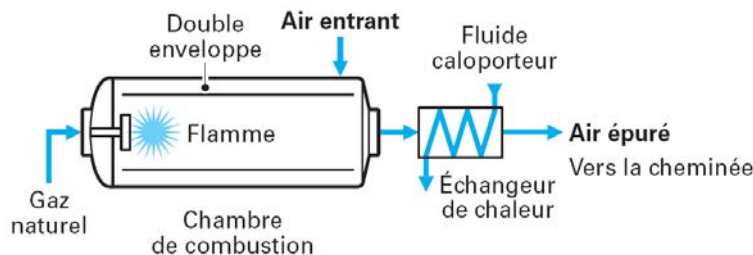


Fig. 1 : Procédé destructif d'oxydation thermique (LeCloirec, 2004).

2. Oxydation catalytique

Des catalyseurs peuvent être mis en place afin de réduire la dépense en énergie du système d'oxydation. Dans ce cas, la température de l'enceinte est de l'ordre de 350°C avec un temps de séjour d'environ 0,2 à 2 s. Cependant, des contraintes peuvent apparaître comme l'empoisonnement possible du catalyseur engendrant alors son renouvellement (LeCloirec, 2004).

3. Traitements biologiques

Les traitements biologiques représentent environ 5% des traitements des COVs mis en place actuellement avec principalement l'utilisation de biofiltres pour leur élimination (LeCloirec, 2004; Soltys, 1998). Le principe repose sur l'action de microorganismes fixés sur un support du type tourbe, copeaux de bois, écorces... qui dégradent les polluants présents dans l'air. Généralement, le réacteur ouvert est constitué simplement de parois et d'un plancher poreux. L'air traverse le garnissage par écoulement ascendant et de l'eau contenant éventuellement des nutriments est injectée périodiquement en haut du filtre. L'humidité du milieu (entre 40 et 60%) est un facteur influant fortement sur les performances. Du fait d'une cinétique biologique lente, les temps de séjour (20 s à 2 min) ou les vitesses de passage (100 à 500 m/h) sont relativement faibles, impliquant des dimensions de réacteur importantes. De plus, les propriétés physico-chimiques des polluants vont interférer sur les performances des traitements biologiques comme la solubilité et la biodégradabilité des molécules à traiter. Il faut noter que ce type de procédé est principalement utilisé pour l'élimination des odeurs.

B. Procédés avec transfert et récupération

Les COVs présents dans les émissions gazeuses industrielles sont souvent à des concentrations relativement élevées (entre 1 et 50 g/m³) et à des débits moyens (100 à 10 000 m³/h). Ces deux paramètres permettent la mise en place de procédés permettant

la récupération des solvants voire leur recyclage. Ainsi, des traitements par transfert se sont développés comme la condensation, le lavage de gaz ou l'adsorption sur charbon actif.

1. Condensation

La condensation représente environ 5% des traitements des COVs mis en place actuellement (LeCloirec, 2004; Soltys, 1998). La captation des COVs par condensation repose sur le principe de l'équilibre liquide/vapeur d'un mélange air/COV à savoir que la pression saturante de vapeur de solvant diminue quand la température s'abaisse. Lorsque la pression partielle devient supérieure à cette pression de saturation, la condensation d'une partie du solvant se produit. Cette transformation étant exothermique, elle nécessite l'apport de frigories au système. Les solvants les plus volatils requièrent une température basse ($< -80^{\circ}\text{C}$) que seuls les fluides cryogéniques (azote liquide) peuvent apporter. Les solvants moins volatils pourront être traités grâce à des groupes frigorifiques classiques (groupe à compression).

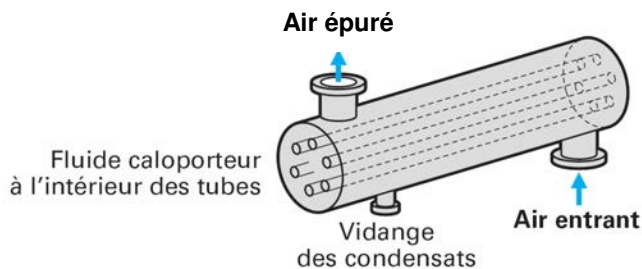


Fig. 2 : Procédé récupératif avec condensation (LeCloirec, 2004).

2. Lavage des gaz : absorption

L'absorption consiste en un transfert des molécules de la phase gazeuse vers un liquide qui peut être réactif. La solution de lavage est soit de l'eau, soit une solution aqueuse acide, basique ou oxydante. Le lavage de l'air avec réaction chimique, pour l'élimination des odeurs, est largement répandu. Pour les COVs dont la solubilité dans l'eau n'est pas toujours importante, on peut utiliser des solvants lourds tels que des

huiles de silicone. Le système d’absorption s’effectue dans des colonnes à pulvérisation, dans des colonnes garnies ou dans des venturi-éjecteurs (LeCloirec, 2004).

3. Adsorption – Régénération sur charbon actif

L’adsorption sur charbon actif représente 25 à 30% des procédés mis en place pour l’élimination des COVs (LeCloirec, 2004; Soltys, 1998). Le principe du procédé est un transfert de polluants sur du charbon actif, matériau dont la surface spécifique varie de 800 à 2000 m²/g. Les COVs saturent progressivement le charbon actif. Deux voies sont alors possibles, soit le matériau est changé, soit on réalise une régénération. La désorption s’effectue à l’aide d’un fluide caloporteur du type vapeur d’eau, gaz chauds ou par chauffage intrinsèque du matériau.

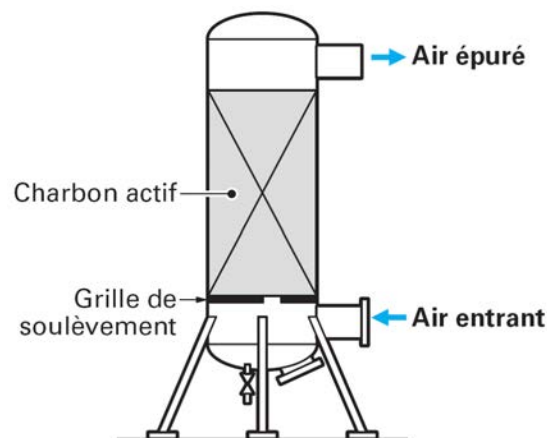


Fig. 3 : Procédé d’adsorption sur charbon actif (LeCloirec, 2004).

C. Une technique prometteuse en émergence : la photocatalyse

La photocatalyse est actuellement en recherche-développement mais peut présenter à terme un intérêt particulier. Dans ce procédé, le polluant est oxydé sur un catalyseur en présence d’un rayonnement UV. Les catalyseurs sont constitués d’oxyde métallique comme le dioxyde de titane déposé sur des matériaux inertes : silice (Aguado *et al*,

2006; Marugan *et al*, 2007; Van Grieken *et al*, 2002), papier (Madani *et al*, 2006; Raillard *et al*, 2004b), fibres de verre (Matthews, 1987; Robert *et al*, 1999)...

Le traitement idéal, s’il existe, serait celui qui consomme le moins de produits, le moins d’énergie et qui ne rejeterait rien de nocif dans l’environnement. Dans ce cadre de contraintes, la photocatalyse bénéficie de nombreux atouts : elle ne nécessite pas de co-produits, demande peu d’énergie et minimise les rejets secondaires car c’est un procédé d’oxydation qui permet une bonne minéralisation des polluants. Cependant, comme le montre la Fig. 4, son application est restreinte pour des concentrations et des débits faibles. En revanche, la photocatalyse permet de traiter de très faible quantité de polluants contrairement aux procédés classiques de traitement des COVs permettant ainsi le traitement de l’air intérieur (Raillard *et al*, 2006; Vohra *et al*, 2006; Yu *et al*, 2007).

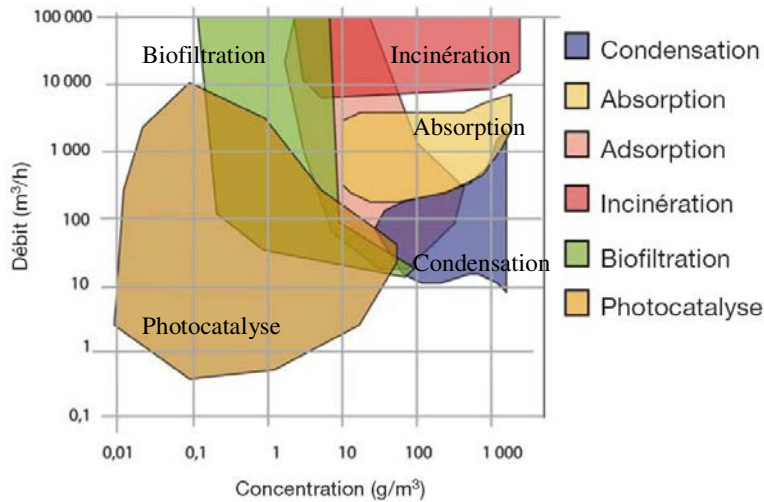


Fig. 4 : Domaines d’application des différents procédés d’élimination des COVs (Laplanche, 2005).

II. Photocatalyse hétérogène

A. Principe de la catalyse hétérogène

Les réactions catalytiques sont classées en deux grandes catégories selon que le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel (*catalyse homogène*) ou ne l’est pas (*catalyse hétérogène*). Dans ce dernier cas, le catalyseur est généralement solide, le milieu réactionnel gaz ou liquide et la réaction catalytique se produit à la surface du

solide. Toute réaction en catalyse hétérogène implique la chimisorption d’au moins un des réactifs sur le catalyseur sur lequel a lieu la réaction proprement dite, l’essentiel des produits étant dans la phase fluide. Il y a donc une étape de physique de transfert de matière entre la surface active et la phase fluide. Cette étape de transfert est de plus liée à la nature poreuse du catalyseur. Le schéma réactionnel général est donc un processus en 7 étapes (Scacchi *et al*, 1996) :

- 1) Migration diffusionnelle des réactifs de la phase fluide à la surface du grain de catalyseur : *diffusion externe* ;
- 2) Migration diffusionnelle des réactifs dans les pores du grain : *diffusion interne* ;
- 3) Adsorption des réactifs ;
- 4) Réaction de surface ou *superficielle* ;
- 5) Désorption des produits de réaction ;
- 6) Diffusion interne des produits ;
- 7) Diffusion externe des produits.

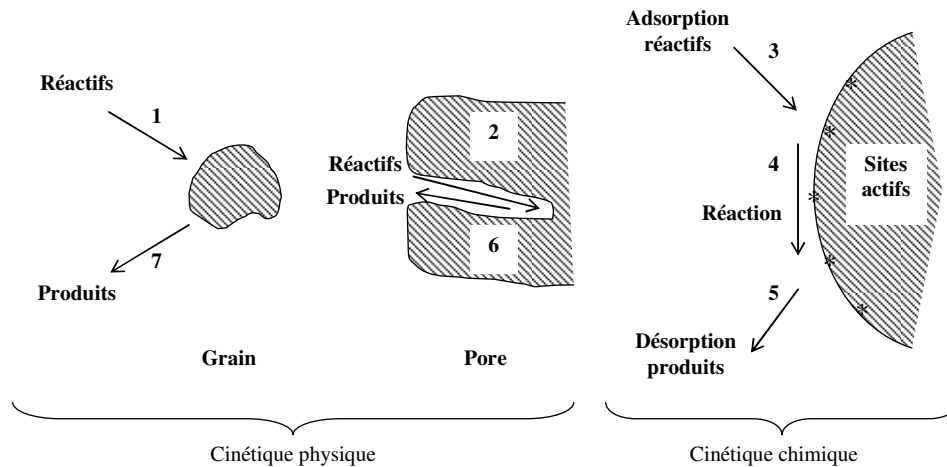


Fig. 5 : Visualisation des étapes en catalyse hétérogène (Scacchi *et al*, 1996).

L’ensemble de ces étapes détermine la cinétique de réaction. On distingue en particulier la cinétique physique caractérisée par les étapes de transfert de matière (1), (2), (6) et (7) et la cinétique chimique déterminée par les étapes de chimisorption et de réaction (3), (4) et (5).

B. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d’un catalyseur, celui le plus souvent utilisé étant le dioxyde de titane (TiO_2). Le TiO_2 est un semi-conducteur qui possède une structure électronique à bande interdite (E_g). S’il est soumis à un rayonnement de photons d’énergie au moins égale à celle de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$), un électron peut passer de la bande de valence (VB) à une orbitale vacante de la bande de conduction (CB) (Fig. 6). Il y a alors création d’un trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence et libération d’un électron (e^-) dans la bande de conduction (a). Les électrons et les trous positifs peuvent se recombiner entre eux au sein du cristal (e), soit migrer et se recombiner à la surface (d), ou bien migrer séparément jusqu’à celle-ci. Les charges créées peuvent réagir avec des substances adsorbées susceptibles d’accepter ou de donner des électrons. Ainsi, les électrons pourront réduire un accepteur A_{ads} (c) et les trous positifs pourront oxyder un donneur D_{ads} (b). Ce sont ces réactions d’oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution en photocatalyse.

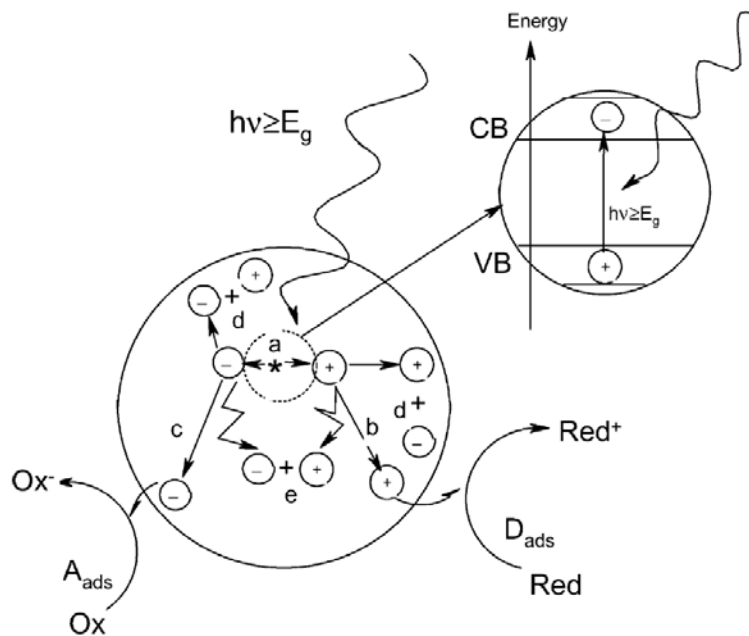
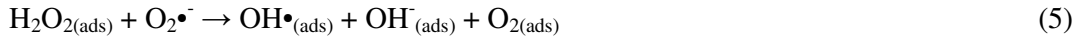


Fig. 6 : Principaux processus apparaissant après activation photonique d’un semi-conducteur : (a) génération e^-/h^+ ; (b) oxydation d’un donneur (D) ; (c) réduction d’un accepteur (A) ; (d) et (e) recombinaison des paires e^-/h^+ , respectivement, à la surface et au sein du cristal (Carp *et al.*, 2004; Mills and Le Hunte, 1997).

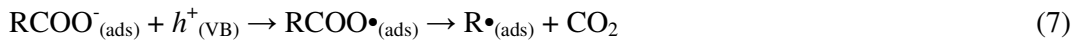
Les électrons peuvent réagir avec l’oxygène adsorbé pour formé l’anion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) :



En présence de protons adsorbés, l’anion superoxyde peut amener à la formation d’un radical hydroperoxyde (HO_2^{\bullet}) puis de peroxyde d’hydrogène (H_2O_2) qui peut se décomposer à la surface du catalyseur en radical hydroxyle (OH^{\bullet}) sous l’action des radiations ou par réactions avec $O_2^{\bullet-}$:



Les trous positifs oxydent certaines espèces adsorbées susceptibles de donner des électrons comme la vapeur d’eau ou les composés organiques (photo-Kolbe) :



A leur tour, les espèces générées (OH^{\bullet} , $O_2^{\bullet-}$, R^{\bullet}) sont très réactives et peuvent oxyder des composés adsorbés sur la surface du semi-conducteur jusqu’à la minéralisation. En l’absence d’accepteurs et de donneurs d’électrons, on assiste à une réaction de recombinaison des paires e^-/h^+ assez rapide survenant au bout d’environ 100 ns ([Hoffmann et al, 1995](#)).



L’oxygène et la vapeur d’eau jouent un rôle très important dans la limitation du processus de recombinaison en consommant les trous positifs et les électrons issus de l’activation photonique du catalyseur.

C. Les semi-conducteurs en photocatalyse

Plusieurs oxydes ou sulfures semi-conducteurs ont une large bande interdite (E_g) suffisante pour permettre le processus photocatalytique comme TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , WO_3 , SrTiO_3 , SnO_2 et Fe_2O_3 (Mills and Le Hunte, 1997; Serpone, 1997; Zhao and Yang, 2003). Un semi-conducteur est caractérisé par sa capacité à adsorber simultanément deux réactifs, qui peuvent être réduits et oxydés par une activation photonique grâce à une absorption efficace ($h\nu \geq E_g$). La Fig. 7 montre les bandes interdites de plusieurs semi-conducteurs et quelques potentiels standards de couples redox. La capacité d'un semi-conducteur à subir le transfert d'un électron photoinduit vers un substrat adsorbé est gouvernée par la position des bandes d'énergie du semi-conducteur et du potentiel redox de l'adsorbat. Afin de réduire une espèce chimique, la bande de conduction (CB) du semi-conducteur doit être plus négative que le potentiel redox de l'espèce chimique. A l'inverse, pour oxyder une espèce adsorbée, le potentiel de la bande de valence (VB) du semi-conducteur doit être plus positif que le potentiel redox de l'adsorbat (Carp *et al.*, 2004; Mills and Le Hunte, 1997).

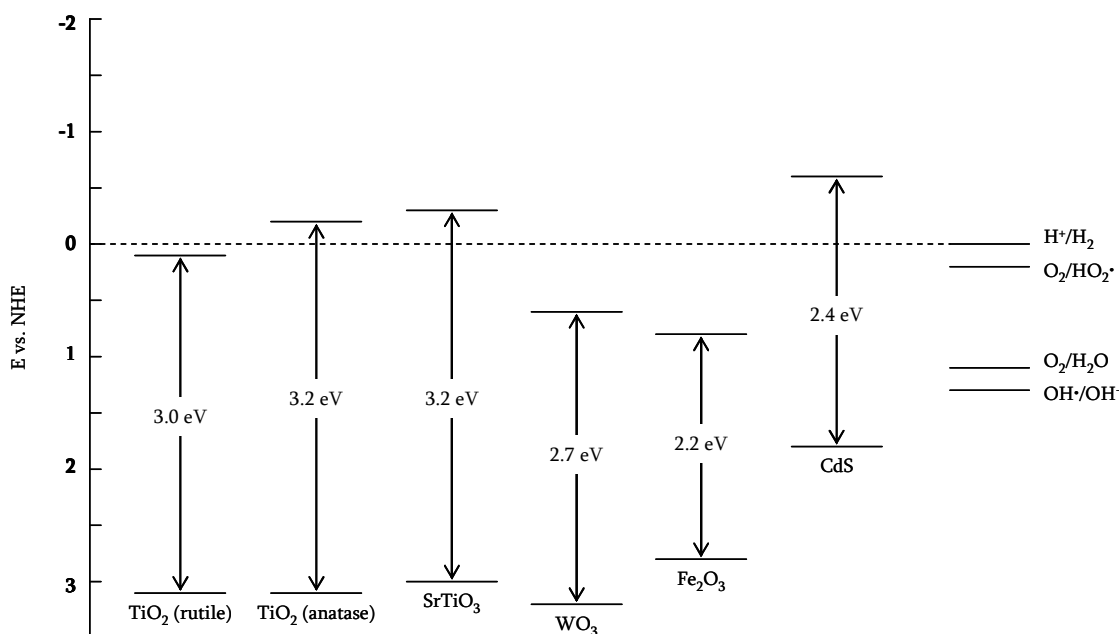


Fig. 7 : Positions des bandes de valence et de conduction pour différents semi-conducteurs en comparaison avec divers couples redox à pH 0 (Mills and Le Hunte, 1997).

Toutefois, le dioxyde de titane apparaît comme le plus intéressant : il est le plus inerte, non toxique, bon marché et peu sensible aux phénomènes de corrosion photochimique. Le TiO_2 utilisé en photocatalyse se présente sous deux formes cristallines : anatase ou rutile, la première étant la plus active. Pour la forme anatase, le potentiel redox élevé de la bande de valence ($+ 3,2 \text{ V/NHE} > E(\text{OH}\cdot/\text{OH}^-) > E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$) favorise les transferts d’électrons des substances adsorbées vers le semi-conducteur (oxydation) et le potentiel de la bande de conduction légèrement négatif ($- 0,1 \text{ V/NHE} < E(\text{H}^+/\text{H}_2) < E(\text{O}_2/\text{HO}_2\cdot)$) permet de réduire les protons ou l’oxygène.

D. Facteurs influençant le processus photocatalytique

1. Structure cristalline du TiO_2

Le dioxyde de titane TiO_2 existe principalement sous trois structures cristallographiques (Fig. 8) : l’anatase (a) et le rutile (b) de forme tétragonale, et le brookite (c) de forme orthorhombique très difficile à synthétiser en laboratoire. Ces trois structures cristallines bénéficient de la même structure formée d’octaèdres de TiO_2^{6-} . Ils ne diffèrent que par l’arrangement des octaèdres et par les distorsions de chacun d’eux. Les deux formes cristallines, l’anatase et le rutile, sont communément utilisées en photocatalyse : l’anatase montrant une plus grande activité photocatalytique pour la plupart des réactions (Linsebigler *et al*, 1995; Tanaka *et al*, 1991). Il a été suggéré que cette augmentation de la photoréactivité serait due à un niveau de Fermi plus important, une plus faible capacité à adsorber l’oxygène et un plus grand niveau d’hydroxylation (par exemple, nombre de radicaux hydroxyles $\text{OH}\cdot$ à la surface du catalyseur) (Gerischer and Heller, 1992; Maruska and Ghosh, 1978).

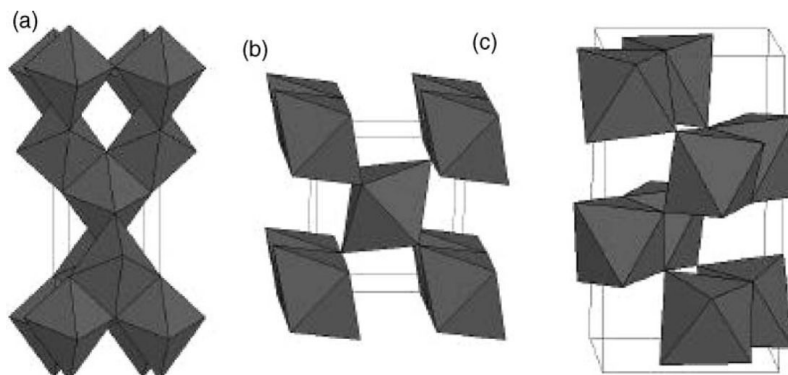


Fig. 8 : Structures cristallines anatase (a), rutile (b) et brookite (c) du TiO₂ (Carp *et al*, 2004).

Cependant, plusieurs études rapportent qu’une mixture anatase (70 – 75%)/rutile (30 – 25%) est plus active que l’anatase pur (Muggli and Ding, 2001; Ohno *et al*, 2001). Ce désaccord peut s’expliquer par l’intervention de plusieurs facteurs coexistant comme l’aire spécifique, la distribution en taille des pores, la taille du cristal et les méthodes de préparation. Le comportement du photocatalyseur commercial TiO₂ Degussa P25 composé d’une mixture anatase (80%)/rutile (20%), est pour la plupart des réactions, plus actif que les phases cristallines pures (Ohno *et al*, 2001; Zhang *et al*, 2000). Certains auteurs ont étudié la phototransformation d’un herbicide, le metobromuron (MB = C₉H₁₁BrN₂O₂), en présence de différents photocatalyseurs commerciaux (Degussa P25 et Millennium) (Amine-Khodja *et al*, 2005). Les caractéristiques des différents photocatalyseurs utilisés sont reportées dans le Tab. I.

Type	Origin	Composition anatase/rutile	Size of crystallites (nm)	Surface area ^a (m ² g ⁻¹)
P25	Degussa	70/30	30	55 ± 15
PC50	Millennium	100% anatase	20–30	45 ± 5
PC100	Millennium	100% anatase	15–25	80–100
PC105	Millennium	100% anatase	15–25	75–95
PC500	Millennium	100% anatase	5–10	>250

^a Surface area measured by BET method.

Tab. I : Caractéristiques de différents photocatalyseurs commerciaux (Amine-Khodja *et al*, 2005).

La dégradation du MB est plus rapide en présence de Degussa P25 qu’en présence de photocatalyseurs de type Millennium (P25 > PC 500 > PC 105 > PC 100 > PC 50) (Fig. 9). L’aire spécifique du Degussa P25 (55 ± 15 m²/g) est plus petite que le Millennium PC500 (> 250 m²/g) prouvant ainsi que l’aire spécifique du catalyseur n’est

pas le seul facteur influençant l’activité photocatalytique. Il semblerait que la structure et l’état de surface jouerait également un rôle fondamental dans l’activité photocatalytique. L’augmentation de la densité des défauts de surface pourrait favoriser la recombinaison des paires e^-/h^+ et par conséquent diminuer les performances photocatalytiques. La présence d’une faible portion de rutile dans le Degussa P25 permettrait la prévention de la recombinaison des paires e^-/h^+ et par conséquent, aurait un effet positif sur le processus photocatalytique (Amine-Khodja *et al*, 2005). D’autres auteurs ont également reporté une activité plus importante de Degussa P25 que Millennium PC 500 lors de la dégradation de l’acétylène (Thevenet *et al*, 2005).

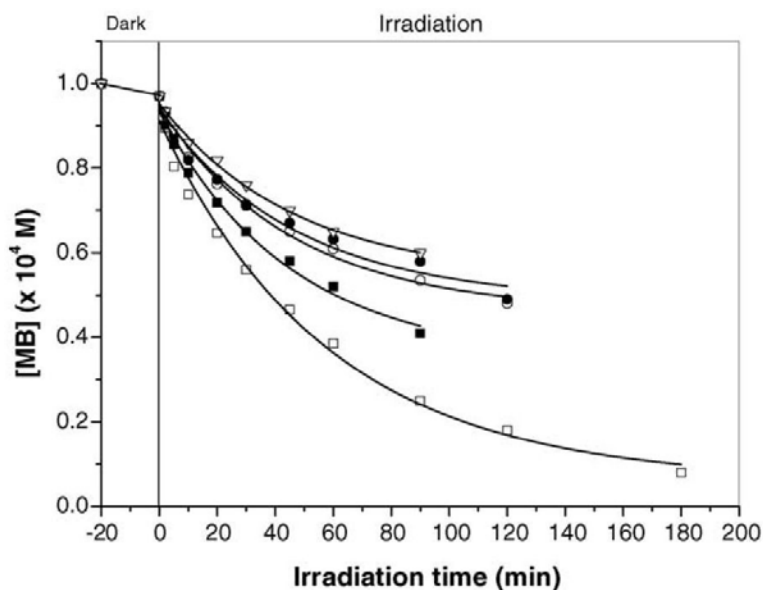


Fig. 9 : Dégradation photocatalytique du MB en présence de différents TiO_2 (1 g/L). $[\text{MB}]_0 = 10^{-4}$ M ; (□) Degussa P25 ; (■) PC 500 ; (○) PC 105 ; (●) PC 100 ; (▽) PC 50 (Amine-Khodja *et al*, 2005).

L’aire spécifique n’est pas le seul paramètre gouvernant l’activité des catalyseurs mais la morphologie des particules peut avoir une grande influence (Thevenet *et al*, 2005). La taille des particules pour le P25 et le PC 500 sont respectivement de $23 (\pm 2)$ et $10 (\pm 2)$ nm. La taille des cristallites¹ pour le P25 et le PC 500 sont respectivement de $21 (\pm 2)$ et $4 (\pm 2)$ nm. Ces résultats signifient qu’une particule de P25 correspond à une cristallite, alors qu’une particule de PC 500 contient au moins deux cristallites. Ils soulignent que la vitesse de dégradation augmente linéairement avec la taille des

¹ Inclusion cristalline microscopique

cristallites. Ce phénomène pourrait être dû à un transfert plus rapide des électrons vers la surface du catalyseur rendu plus facile en l’absence d’interfaces entre cristallites. Puisque les particules de P25 sont composées de simples cristallites, la migration d’électrons à la surface est plus facile que dans les particules de PC 500 où ils doivent traverser des interfaces. Le Degussa P25 est une mixture avec 80% d’anatase et 20% de rutile et il est constitué de trois sortes de particules : (1) anatase pure, (2) rutile pure et (3) insertion d’anatase au niveau d’une couche de rutile. Ce troisième type de particule serait responsable de cette activité photocatalytique, offrant ainsi une jonction entre deux phases cristallographiques dont le niveau de Fermi est sensiblement différent. Les électrons qui sont produits sous UV sont attirés dans la phase anatase, tandis que les trous positifs ou lacunes sont conduits dans la phase rutile. Ce contact de phase pourrait augmenter la séparation des charges et réduire le taux de recombinaison. Par conséquent, les électrons et les lacunes seraient plus disponibles pour les réactions d’oxydoréduction ([Thevenet et al, 2005](#)).

2. Préparation et fixation du TiO₂ sur un support

Le TiO₂ peut être utilisé sous forme de poudre, de grains ou déposé sur des supports à base de fibres de verre, cellulose, plaque inox... L’utilisation directe sous forme de poudre a un inconvénient majeur, celui de nécessiter une opération supplémentaire de séparation. Un ensemble « support + catalyseur » facilite son intégration dans un réacteur photocatalytique. Les principales méthodes de préparation et de fixation du TiO₂ sont résumées ci-dessous :

- 1) **Méthodes de précipitation** : ces méthodes entraînent la précipitation d’hydroxydes par addition de solutions basiques (NaOH, NH₄OH, urée) en présence de matières premières suivie d’une calcination afin de cristalliser l’oxyde. TiCl₃ ([Carp et al, 2004](#)) ou TiCl₄ ([Poznyak et al, 1998](#); [Xie and Yuan, 2004](#)) sont principalement utilisées comme matières premières. Le désavantage de cette méthode est le contrôle fastidieux de la taille des particules puisqu’une précipitation trop rapide entraîne la formation de particules plus larges.

- 2) **Méthodes solvothermiques** : ces méthodes font intervenir des réactions chimiques en milieu aqueux (hydrothermique) (Yin *et al*, 2003) ou organique (solvothermique) comme le méthanol (Yin *et al*, 2003), le 1,4 butanol (Kang, 2003) et le toluène (Kim *et al*, 2003) à faible température (environ 250°C). Le traitement solvothermique peut être utilisé pour contrôler la taille des grains, la morphologie des particules, la phase cristalline, et la chimie de surface en régulant la composition de la solution, la température de réaction, la pression, les propriétés du solvant et le temps. TiOSO_4 (Hirano and Ota, 2004; Inagaki *et al*, 2001), $\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (Kolen'ko *et al*, 2004), $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 0.25 \text{H}_2\text{O}$ (Yin *et al*, 2003), TiCl_4 en solution acide (Furlong and Parfitt, 1978) peuvent être utilisés comme précurseurs.
- 3) **Méthodes sol-gel** : ces méthodes sont utilisées pour la synthèse de films, de poudres et de membranes. Le procédé sol-gel permet de fabriquer un polymère inorganique par des réactions chimiques simples et à une température proche de la température ambiante (20 à 150 °C). La synthèse est effectuée à partir d'alkoxydes de formule $\text{M}(\text{OR})_n$ où M est un métal et R un groupement organique alkyle (Haga *et al*, 1997; Watson *et al*, 2003). Les précurseurs de titane peuvent être le tétraisopropoxyde de titane (TTIP) (Phani and Santucci, 2001; Tonejc *et al*, 2001), le tétraéthoxyde de titane (TEOT) (Okudera and Yokogawa, 2003) ou la triéthanolamine de titane (Al-Salim *et al*, 2000; Zahraa *et al*, 1999). Les réactions chimiques simples à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau : l'hydrolyse des groupements alkoxy intervient tout d'abord, puis la condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du système. Le gel est constitué d'un réseau d'atomes de titane reliés par des ponts oxygène. Le gel est ensuite déposé sur le support avant d'être calciné (450-600°C) permettant ainsi la cristallisation du TiO_2 en rutile ou anatase.
- 4) **Dip-coating** : c'est une méthode très simple à mettre en œuvre qui consiste à immerger plusieurs fois le support dans une solution colloïdale de TiO_2 . Le tout est ensuite séché et calciné pour obtenir le dépôt désiré (Hu and Yuan, 2005).

- 5) **CVD (chemical vapour deposition)** : CVD est une technique largement utilisée pour recouvrir de grande surface dans un délai très court. Dans l'industrie, ce procédé sert à la fabrication de films céramiques et semi-conducteurs. Le TiO₂ est formé d'une réaction chimique ou de la décomposition d'un précurseur dans la phase gazeuse (Choy, 2003; Jones and Chalker, 2003). Ce procédé permet de former directement le dépôt sur le support sans aucune autre étape de traitement.
- 6) **PVD (physical vapour deposition)** : Les films de TiO₂ sont formés en phase gazeuse mais sans transition chimique du précurseur au produit. Ceci n'est possible qu'avec des substances très stables dans la phase gazeuse. La technique de PVD la plus communément employée est l'évaporation thermique où un matériau est évaporé d'un creuset et déposé sur un substrat. Généralement, l'évaporation est réalisée sous pression réduite afin de minimiser les collisions entre les molécules gazeuses et de prévenir la pollution des films déposés (Carp *et al*, 2004).

3. Dopage du dioxyde de titane

Plusieurs méthodes ont été envisagées pour augmenter l'efficacité photocatalytique : modification de la surface de TiO₂ avec des métaux (Kennedy and Datye, 1998) ou association avec d'autres semi-conducteurs (Bessekhouad *et al*, 2004; Bessekhouad *et al*, 2005; Di Paola *et al*, 2000). Plusieurs auteurs ont démontrés que quelques métaux comme Ag, Pd, Au et Pt pouvait dans certaines conditions augmenter l'activité photocatalytique de TiO₂. D'autres auteurs ont comparé l'efficacité de différents systèmes catalytiques (TiO₂, Pt/TiO₂ et WO₃/TiO₂) sur la dégradation de l'acétate de butyle en phase gazeuse (Keller *et al*, 2003). L'augmentation de l'activité photocatalytique avec un catalyseur Pt/TiO₂ peut s'expliquer de la manière suivante : les électrons sont transportés vers Pt alors que les lacunes s'accumulent à l'interface Pt/TiO₂ entraînant une séparation des charges et diminuant ainsi la recombinaison des paires e^-/h^+ . L'addition de Pt a permis d'augmenter l'efficacité photocatalytique en phase liquide. Cependant, en phase gazeuse, l'effet de l'addition de Pt est moins évident, dépendant principalement des conditions opératoires. Aucune amélioration de

l’activité photocatalytique n’a été rapportée lors de la comparaison du TiO₂ Degussa P25 et Pt/TiO₂ (1 à 10% en masse) durant la dégradation de l’acétate de butyle en phase gazeuse (Keller *et al*, 2003). En revanche, l’association de deux semi-conducteurs WO₃/TiO₂ a permis d’améliorer fortement la photodégradation de l’acétate de butyle. WO₃ permet de capter les électrons limitant ainsi les phénomènes de recombinaison selon la réaction suivante : $W(+VI) + e^-_{(CB)} \rightarrow W(+V)$ (Martin *et al*, 1997; Tennakone *et al*, 1992). Le comportement d’un composite ternaire (WO₃/SiC-TiO₂) a été étudié sur la dégradation photocatalytique de la méthyléthylcétone (MEK) en phase gazeuse (Keller and Garin, 2003). Un composite ternaire 3,5%WO₃/20%SiC-TiO₂ permet d’améliorer sensiblement la dégradation photocatalytique de la MEK. L’influence bénéfique de ce photocatalyseur ternaire peut s’expliquer par l’action simultanée de deux effets : (1) l’effet de l’addition de WO₃ dont le comportement a été précédemment détaillé et (2) l’effet du couplage du semi-conducteur SiC-TiO₂. Le TiO₂ et le SiC ont respectivement des bandes interdites égales à 3,2 eV et 3,0 eV permettant ainsi une activation simultanée avec $\lambda = 350$ nm. Comme le montre la Fig. 10, il existe un transfert de charges simultanés entre SiC et TiO₂. Ce comportement permet d’augmenter la séparation des charges, limitant ainsi le phénomène de recombinaison des paires e^-/h^+ .

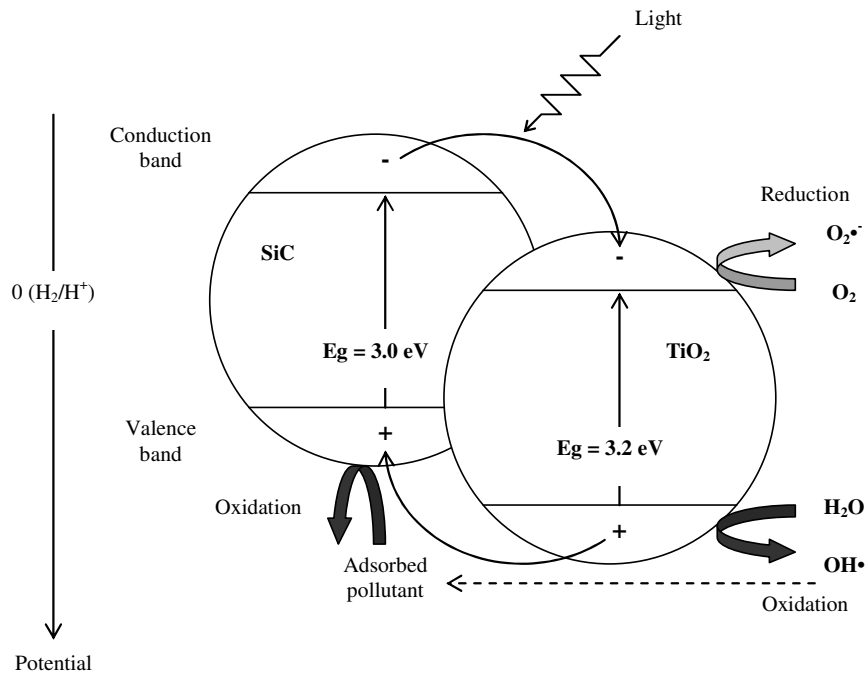


Fig. 10 : Transfert de charges simultané pour le semi-conducteur SiC-TiO₂ (Keller and Garin, 2003).

4. Influence de la longueur d’onde

Lors de l’activation photonique du catalyseur, il faut que la longueur d’onde soit suffisante pour provoquer le transfert de l’électron de la bande de valence à la bande de conduction (Herrmann, 1999). Autrement dit, il faut que l’énergie du photon soit supérieure ou égale à la bande interdite du semi-conducteur ($hc/\lambda \geq E_g$). Prenons pour exemple le TiO₂ Degussa P25 qui possède une bande interdite d’énergie moyenne égale à 3,06 eV, correspond ainsi à une longueur d’onde de 405 nm. Pour des longueurs supérieures, aucune activation photonique du catalyseur n’est possible. La Fig. 11 représente l’absorption du TiO₂ Degussa P25 déposé sur une plaque de verre avec une densité surfacique égale à 1 mg/cm². L’absorption de la lumière par le dioxyde de titane (P25) serait maximale pour une longueur d’onde inférieure à 360 nm entraînant ainsi une vitesse de dégradation photocatalytique optimale. De ce fait, le procédé ne peut être efficace qu’avec un éclairage artificiel ou en utilisant une partie du spectre solaire.

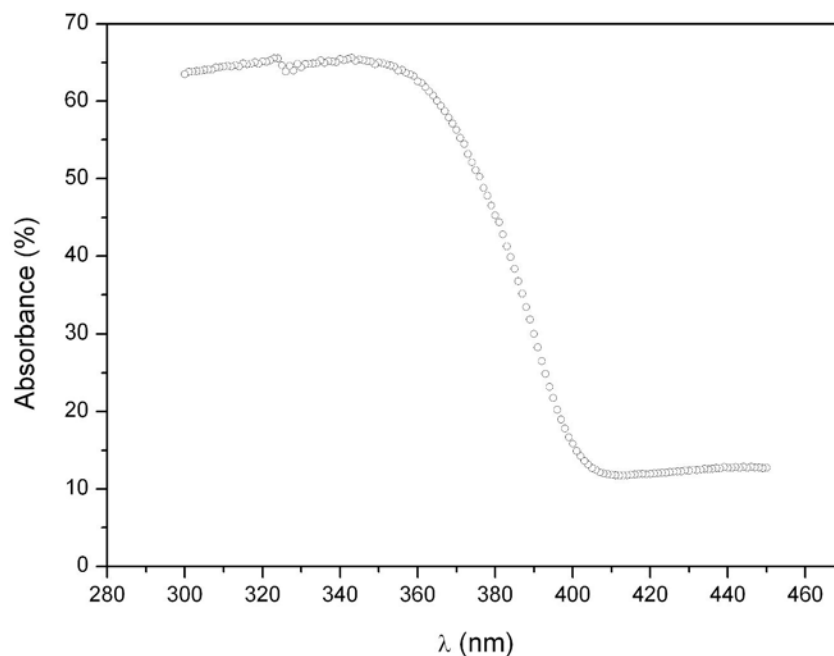


Fig. 11 : Spectre d’absorption du TiO₂ (Degussa P25) déposé sur une plaque de verre avec une densité surfacique de 1 mg/cm².

5. Influence de la masse de catalyseur

Généralement, la décomposition augmente avec la charge de catalyseur du à une plus grande surface de catalyseur disponible pour l’adsorption et la dégradation. En solution aqueuse, il existe une charge optimale au-delà de laquelle l’opacité de la solution augmente (diffusion de la lumière), entraînant une diminution de la pénétration de la lumière dans la solution et par conséquent une diminution de la photodégradation (Assabane *et al*, 2000; Herrmann, 1999; Turchi and Ollis, 1989). De plus, il a été rapporté qu’à fortes charges de TiO₂, certaines réactions de terminaison peuvent contribuer à la diminution de la vitesse de photodégradation puisque le radical hydroperoxyde (HO₂•) formé étant moins réactif que le radical hydroxyle (OH•) (Carp *et al*, 2004) :



Pour les systèmes supportés avec TiO₂, il existe une épaisseur optimale de catalyseur. L’aire interfaciale est proportionnelle à l’épaisseur de catalyseur puisque le film est poreux. Ainsi, des films épais devraient favoriser l’oxydation catalytique. Cependant, la résistance au transfert de masse interne pour les espèces organiques et les électrons/lacunes photogénérés augmente avec l’épaisseur du dépôt. Ce phénomène peut entraîner une augmentation de la recombinaison des paires e^-/h^+ et par conséquent une diminution de l’activité photocatalytique. L’absorbance (A) à 365 nm du TiO₂ Degussa P25 déposé sur une plaque de verre a été étudiée pour différentes densités superficielles (Ould-Mame *et al*, 2000). Les mesures ont été réalisées avec un spectrophotomètre équipé d’une sphère d’intégration. Les fractions de lumière réfléchiée (R), absorbée (A) et transmise (T) sont représentées sur la Fig. 12 et modélisées par les équations suivantes (avec $R + A + T \approx 1$) :

$$R = R_{\max} [1 - \exp(-\beta d)] \quad (11)$$

$$A = A_{\max} [1 - \exp(-\alpha d)] \quad (12)$$

$$T = \exp(-\gamma d) \quad (13)$$

Où d (mg/cm^2) représente la densité superficielle de catalyseur. Pour le TiO_2 Degussa P25, l’absorption maximale (A_{max}) et la constante (α) sont égales à 0,7 et $5,2 \text{ cm}^2/\text{mg}$, respectivement (Ould-Mame *et al*, 2000). Le maximum d’absorption est atteint pour une densité superficielle de $1 \text{ mg}/\text{cm}^2$.

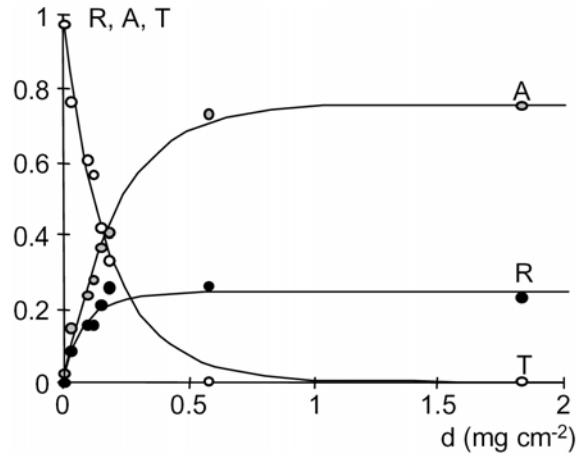


Fig. 12 : Fraction de lumière réfléchie (R), absorbée (A) et transmise (T) pour différentes densités superficielles de TiO_2 Degussa P25 déposé sur plaque de verre (Doucet *et al*, 2006).

Il faut noter que les propriétés d’absorption du catalyseur ne peuvent pas être mesurées par spectrophotométrie si le support n’est pas homogène (fibres de verre, tissu cellulosique...).

6. Influence de la concentration en polluant

La cinétique de dégradation photocatalytique des COVs est largement représentée par le modèle le Langmuir-Hinshelwood (LH) (Alberici and Jardim, 1997; Fox and Dulay, 1993; Kim and Hong, 2002; Vorontsov *et al*, 1999). En considérant que l’adsorption des produits et des intermédiaires de réaction est insignifiante, la vitesse de photodégradation, qui est proportionnelle au taux de recouvrement (θ) des sites catalytiques par le COV, prend la forme suivante :

$$r = k_{\text{deg}} \cdot \theta \quad \text{avec} \quad \theta = \frac{K_{\text{LH}} \cdot C}{1 + K_{\text{LH}} \cdot C} \quad (14)$$

Où r représente la vitesse de photodégradation, k_{deg} la constante cinétique de dégradation, K_{LH} la constante d’adsorption qui dépend de l’affinité chimique du polluant avec le catalyseur et C la concentration dans le flux gazeux en absence de limitation par le transfert externe. A faible adsorption ou faible concentration ($K_{LH}C \ll 1$), la vitesse de dégradation (r) est égale à $k_{deg}K_{LH}C$ (ordre 1) et à forte adsorption ou forte concentration ($K_{LH}C \gg 1$), la vitesse de dégradation (r) est égale à k_{deg} (ordre 0). Lorsqu’il y a une adsorption compétitive entre deux ou plusieurs espèces sur un même site d’adsorption, le taux de recouvrement est modifié de la manière suivante :

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC + \sum_i K_i C_i} \quad (15)$$

Où K_i représente la constante d’adsorption de l’intermédiaire i et C_i la concentration de l’intermédiaire i dans la phase gazeuse en absence de limitation par le transfert externe. Ce type de modèle a été utilisé pour évaluer l’adsorption compétitive de l’acétaldéhyde lors de la dégradation photocatalytique de la méthyléthylcétone (MEK) (Raillard *et al*, 2004a). D’autres modèles plus complexes ont été développés pour mettre en évidence l’adsorption de molécules organiques sur deux sites d’adsorption différents (Lewandowski and Ollis, 2003a; Lewandowski and Ollis, 2003b; Nimlos *et al*, 1996). Par exemple, le mécanisme de dégradation photocatalytique de l’éthanol en phase gazeuse a été établi : éthanol \rightarrow acétaldéhyde \rightarrow acide acétique \rightarrow formaldéhyde \rightarrow acide formique \rightarrow CO₂. Un modèle cinétique à deux sites d’adsorption a été utilisé pour la dégradation de l’éthanol : θ'_E où seuls les alcools et les acides peuvent s’adsorber, et θ_E où toutes les espèces organiques sont prises en compte (Nimlos *et al*, 1996). La vitesse de photodégradation de l’éthanol prend alors la forme suivante $r_E = k_{fa}(\theta_E + \theta'_E)$ avec :

$$\theta_E = \frac{K_E [E]}{1 + K_{fa} [FA] + K_f [F] + K_{Ac} [Ac] + K_A [A] + K_E [E]} \quad (16)$$

$$\theta'_E = \frac{K'_E [E]}{1 + K'_{fa} [FA] + K'_{Ac} [Ac] + K'_E [E]} \quad (17)$$

Où E représente l’éthanol, FA l’acide formique, F le formaldéhyde, Ac l’acide acétique et A l’acétaldéhyde.

7. Influence de la température

En principe, entre 20 et 80°C, la température n’a qu’un effet minime sur le phénomène électronique de la photocatalyse (Herrmann, 1999). En revanche, l’influence de la température se manifeste sur les étapes d’adsorption de constantes d’équilibre K_{LH} (chaleur d’adsorption Q) et des processus chimiques de constantes de vitesse k_{deg} (énergie d’activation E) qui varient avec la température selon (Scacchi *et al*, 1996) :

$$K_{LH} = K_0 \exp(Q/RT) \quad k_{deg} = k_0 \exp(-E/RT) \quad (18)$$

L’énergie d’activation apparente (E_{app}) est la résultante de l’effet de la température sur ces différents paramètres, conduisant à une variation de la vitesse (r). Elle s’exprime selon la loi d’Arrhénius (Scacchi *et al*, 1996) :

$$E_{app} = -R \frac{d \ln(r)}{d(1/T)} \quad (19)$$

L’expression de E_{app} ne prend une forme simple que dans des cas limites où l’expression de la vitesse se simplifie (Scacchi *et al*, 1996) :

- si le recouvrement est faible, $E_{app} = E - Q$;
- si la surface est saturée, $E_{app} = E$.

Lorsque la température est inférieure à 20°C, la vitesse de dégradation est plus faible, s’expliquant par une augmentation de l’énergie d’activation. L’équilibre d’adsorption est déplacé dans le sens de l’adsorption des réactifs. Lorsque la température augmente et dépasse 80°C, la vitesse de réaction est plus faible. Ce phénomène peut s’expliquer par la désorption du composé à dégrader (Herrmann, 1999; Laplanche, 2005).

8. Influence de l'éclairement incident

L'éclairement incident est un paramètre important dans le processus de dégradation photocatalytique. L'influence de l'éclairement incident a été étudié sur la dégradation photocatalytique de différents COV, par exemple le trichloroéthylène (TCE), de l'acétone, du méthanol et du toluène en phase gazeuse (Kim and Hong, 2002). La constante cinétique de dégradation (k_{deg}) est fonction de l'éclairement incident (I_0) ou absorbé (I_{abs}) (Wang *et al.*, 1998). Dans ce cas, la vitesse de photodégradation (r) s'exprime de la manière suivante :

$$r = k'' \cdot I_0^\alpha \cdot \theta \quad \text{avec} \quad k_{\text{deg}} = k'' \cdot I_0^\alpha \quad \text{et} \quad \frac{1}{2} < \alpha < 1 \quad (20)$$

Où k'' est une constante indépendante de l'éclairement incident et θ est le taux de recouvrement du polluant sur les sites actifs du catalyseur. A faible éclairement incident, la vitesse de photodégradation est une fonction linéaire de I_0 (r proportionnelle à I_0) (Dionysiou *et al.*, 2002; Herrmann, 1999; Ollis *et al.*, 1991; Wang *et al.*, 1998). Dans ce cas, les paires e^-/h^+ sont consommées plus rapidement par les réactions chimiques que par les phénomènes de recombinaison. A éclairement intermédiaire, la vitesse de photodégradation est une fonction linéaire de $I_0^{0.5}$ (r proportionnelle à $I_0^{0.5}$). Dans ce cas, les recombinaisons des paires e^-/h^+ sont prédominantes diminuant ainsi l'activité photocatalytique (Dionysiou *et al.*, 2002; Herrmann, 1999; Ollis *et al.*, 1991; Wang *et al.*, 1998). A plus forts éclaircements, la vitesse de photodégradation est indépendante de I_0^0 , la réaction est dans ce cas limitée par le transfert de matière externe et/ou interne (Dionysiou *et al.*, 2002; Ollis *et al.*, 1991). Dans le cas de l'étude de l'acétone, la vitesse de dégradation augmente avec $I_0^{0.5}$ dans une gamme allant de 1000 à 2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (Kim and Hong, 2002). Pour un éclairement incident inférieur à 1000-2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, la vitesse de photodégradation augmente linéairement avec l'éclairement incident (Fig. 13). Au niveau pratique, la vitesse de photodégradation évolue généralement selon I_0^α avec $0 < \alpha < 1$ (Ching *et al.*, 2004).

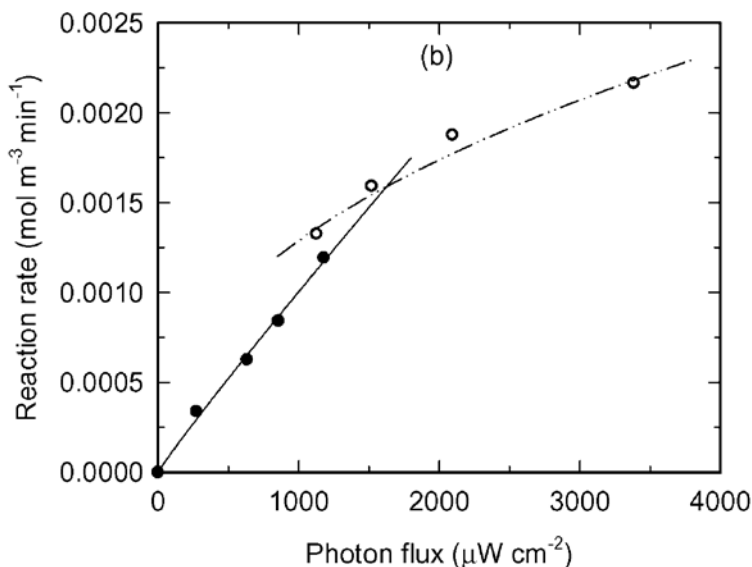


Fig. 13 : Effet de l’éclairement incident sur la vitesse de dégradation de l’acétone (Kim and Hong, 2002).

9. Influence de l’humidité relative

L’influence de l’humidité sur la dégradation photocatalytique de la MEK a été largement étudiée en phase gazeuse (Raillard *et al*, 2005). Différents types de support avec TiO_2 ont été testés, soit sous forme de poudre ou de film. Pour les supports photocatalytiques issus de TiO_2 sous forme de poudre, il a été montré que la constante cinétique augmentait avec l’humidité relative (jusque 30%). Ce comportement peut être attribué à la formation de radicaux hydroxyles ($\text{OH}\bullet$) en présence d’eau selon la réaction suivante (Fig. 14) :



L’augmentation de l’humidité relative peut aussi induire une diminution de la constante d’adsorption (K) pour les supports photocatalytiques issus de TiO_2 sous forme de poudre. Ce comportement peut être du à une compétition d’adsorption entre les molécules d’eau et le polluant (Vorontsov *et al*, 1999). En revanche, pour les supports constitués d’un film de TiO_2 , la constante d’adsorption (K) augmente avec l’humidité relative. Ces résultats peuvent s’expliquer par la formation d’une couche d’eau à la surface du catalyseur dans laquelle la dissolution du polluant est possible (Cao *et al*,

2000). Cette couche d'eau peut jouer un rôle inhibiteur sur la production des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) en restreignant le polluant à atteindre les sites actifs du catalyseur entraînant ainsi une diminution de la constante cinétique (k) (Raillard *et al*, 2005).

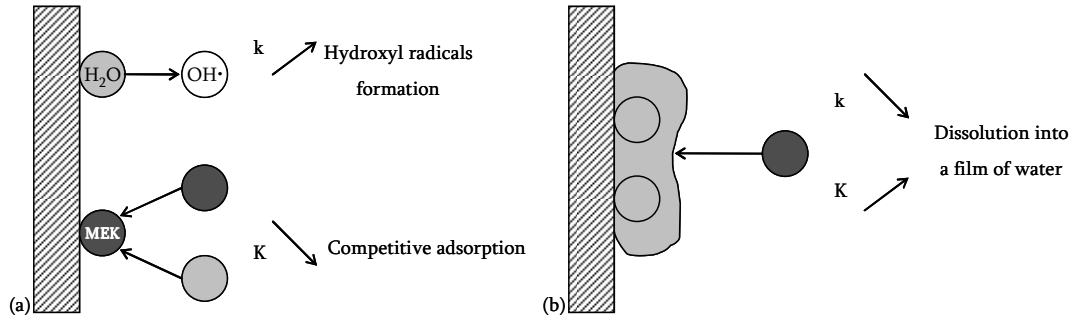


Fig. 14 : Effet de l’humidité relative sur différents types de supports photocatalytiques : (a) TiO_2 sous forme de poudre ; (b) TiO_2 sous forme de film (Raillard *et al*, 2005).

10. Influence de l’oxygène

Lorsque les particules de TiO_2 sont illuminées par des photons ayant une énergie propice au processus photocatalytique, les électrons de la bande de valence (VB) peuvent être excités pour passer sur la bande de conduction (CB), créant ainsi des paires e^-_{cb}/h^+_{vb} très réactives :



Ces électrons et ces lacunes induisent, respectivement, des réactions de réduction et d’oxydation lors de l’activité photocatalytique. Les lacunes peuvent réagir avec les ions hydroxyles ou l’eau à la surface pour former des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) et les électrons peuvent réagir avec l’oxygène pour former l’anion superoxyde ($\text{O}_2\cdot^-$) à la surface du catalyseur (Bahnemann *et al*, 1997) :



En présence d’humidité, l’anion superoxyde peut réagir avec des molécules d’eau pour former des radicaux hydroxyles. Ainsi, l’activité photocatalytique est augmentée du à la présence de ces radicaux très réactifs (Kim *et al*, 2002) :



Afin d’examiner l’effet de l’oxygène sur la dégradation photocatalytique des COVs, des tests peuvent être réalisés avec de l’air (20% O₂), de l’azote (100%) et de l’oxygène (100%). D’après la Fig. 15, l’oxygène permet d’augmenter la vitesse de dégradation de différents COVs (*a* = TCE, *b* = acétone, *c* = méthanol, *d* = toluène) (Kim *et al*, 2002). L’ajout d’oxygène permet de prévenir les phénomènes de recombinaison des paires e^-/h^+ (Ollis *et al*, 1991; Wang and Hong, 2000) et d’accroître la formation des radicaux hydroxyles en induisant une activité photocatalytique plus importante.

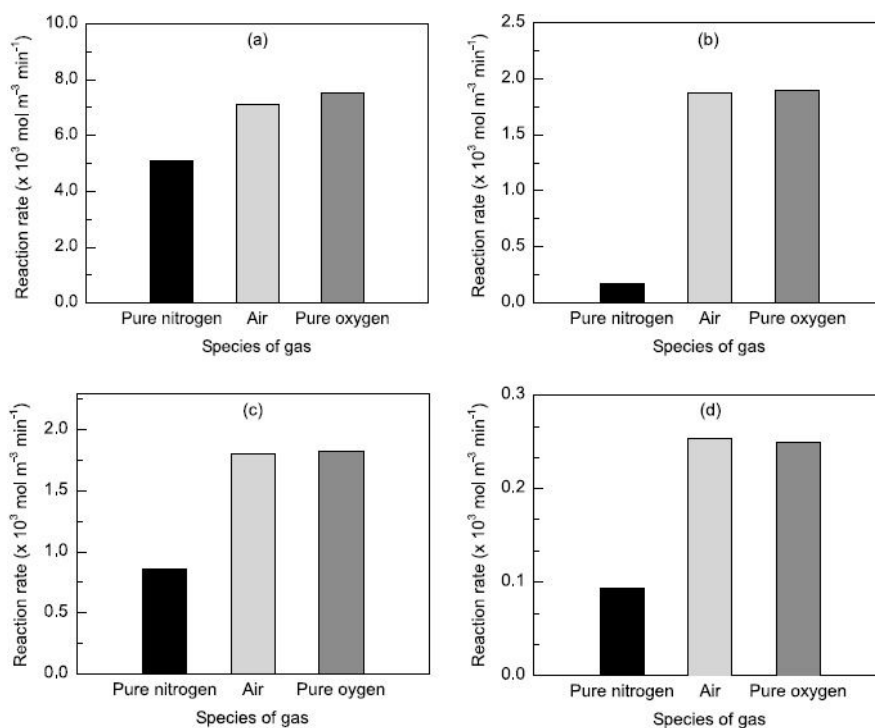


Fig. 15 : Effet de l’oxygène sur la vitesse de dégradation de différents COVs : *a* = TCE $1,2 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$, $\text{H}_2\text{O} = 0,4 \text{ mol/m}^3$; *b* = acétone $1,2 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$, $\text{H}_2\text{O} = 0,0 \text{ mol/m}^3$; *c* = méthanol $1,15 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$, $\text{H}_2\text{O} = 0,4 \text{ mol/m}^3$; *d* = toluène $3,8 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$, $\text{H}_2\text{O} = 0,8 \text{ mol/m}^3$ (Kim *et al*, 2002).

E. Réacteurs utilisant la lumière artificielle

Actuellement, la photocatalyse apparaît comme une technologie prometteuse pour réduire différents types de pollutions (COV, bactéries...). Elle peut trouver une application aussi bien en phase gazeuse qu'en phase liquide en utilisant la lumière artificielle ou naturelle (énergie solaire). Différentes géométries de réacteurs photocatalytiques doivent s'adapter aux conditions opératoires : nature de l'effluent à traiter (gaz ou liquide), nature de la lumière, débits utilisés, support du catalyseur etc.

1. Sources lumineuses artificielles

Actuellement plusieurs types de lampes peuvent être utilisés en photocatalyse : les lampes à décharge, les lampes fluorescentes et les lampes à excimère. Ces différentes lampes sont ensuite sollicitées selon la configuration du réacteur photocatalytique.

1) **Les lampes à décharge** : les lampes à décharge de gaz sont couramment employées comme source de rayonnement ultraviolet ou visible. Une décharge électrique est créée dans un gaz atomique (Hg >> Xe, Ne, Na, Zn) entraînant la formation d'espèces chargées, par exemple pour une lampe au mercure : $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^+ + \text{e}^-$. L'accélération de ces espèces chargées entre les électrodes conduit par choc à la production d'états excités qui se désactivent par fluorescence entraînant l'émission de photons. Le spectre d'émission est un spectre de raies fines. L'augmentation de la pression entraîne l'élargissement et l'apparition de nouvelles raies. Les lampes à mercure « *basse pression* » (< 1 torr) ou lampe germicide ont une émission principale à 254 nm (85-90%), une puissance faible d'environ 30 W/m mais très bon rendement (> 50%). Les lampes à mercure « *moyenne* » ou « *haute pression* » de forme allongée possèdent une puissance plus élevée (quelques dizaines de kW/m) et un bon rendement. Des arcs sont produits entraînant l'apparition de nombreuses raies en ultraviolet et dans le visible. Les lampes à mercure « *très haute pression* » entraînent la formation d'un arc très court de quelques millimètres et le déplacement des raies vers le visible et l'infrarouge. Ces lampes ont un rendement médiocre en UV/Visible.

- 2) **Lampes fluorescentes** : dans ce type de lampe, un relais fluorescent permet de transposer l'émission de la lampe à mercure basse pression vers l'ultraviolet et le visible. Après ionisation des vapeurs de mercure, l'émission ultraviolette émise est absorbée par une mince couche d'oxydes métalliques (terres rares) sur la surface interne du tube, fluorescant ensuite dans le domaine voulu. Les tubes fluorescents possèdent un rendement énergétique d'environ 30%.

- 3) **Lampes à excimère** : un champ haute fréquence permet l'excitation d'un mélange de gaz rare ou d'un mélange « gaz rare – halogène X_2 » entraînant l'apparition de l'espèce excitée GG^* ou GX^* . Ensuite ces espèces excitées se désactivent par fluorescence avec une émission dans le domaine de l'ultraviolet (< 200 nm). Ces lampes peuvent être par exemple du type : ArF^* (193 nm), KrF^* (248 nm), $XeCl^*$ (308 nm) et XeF^* (351 nm), $KrCl^*$ (222 nm) et Xe_2^* (172 nm). L'excitation par un champ haute fréquence est de quelques centaines de kHz sous des tensions de 5 à 10 kV. Ces lampes possèdent un assez bon rendement mais elles sont peu utilisées dans les processus photocatalytiques.

2. Réacteurs à lit fixe

La dégradation photocatalytique en phase gazeuse de différents composés carbonylés (formaldéhyde, acétaldéhyde, propionaldéhyde et acétone) a été étudiée en utilisant un réacteur à lit fixe (Zhang *et al*, 2006). Dans cette étude, le gel de silice (SiO_2) a été choisi comme support puisqu'il est transparent aux UV et il possède une grande capacité d'adsorption. Une méthode sol-gel à base de tétraisopropoxyde de titane (TTIP) a été utilisée pour préparer le photocatalyseur supporté TiO_2/SiO_2 . Une lampe à mercure « haute pression » de 125 W émettant à 365 nm a été utilisée. D'après la Fig. 16, le lit fixe à base de particules de TiO_2/SiO_2 est placé dans une cellule ayant une section de $4,71\text{ cm}^2$ et une hauteur de 100 mm. D'autres supports peuvent être utilisés comme des billes de verre (Wang *et al*, 1998), des anneaux de verre (Sirisuk *et al*, 1999), des particules sphériques en céramique (Kanki *et al*, 2005), des fibres de verre (Doucet *et al*, 2006; Doucet *et al*, 2007; Piscopo *et al*, 2000). Ce type de réacteur à lit fixe permet d'augmenter la surface de contact entre le catalyseur et l'effluent pollué.

Cependant, ces réacteurs peuvent entraîner des passages préférentiels de gaz et de faibles conversions du polluant (De Lasa *et al*, 2005). Ces réacteurs peuvent aussi engendrer une faible efficacité d’utilisation de la lumière et une usure du catalyseur. Ils peuvent, en effet, instaurer un gradient d’intensité lumineuse avec une diminution de celle-ci dès les premières couches de garnissage. Les zones situées loin de la source UV ne sont plus suffisamment irradiées et par conséquent une perte d’activité photocatalytique apparaît. C’est pourquoi, l’utilisation de matériaux transparents aux UV comme le verre ou le gel de silice avec un film fin de TiO₂ permet à la lumière d’atteindre la majorité des couches de garnissage.

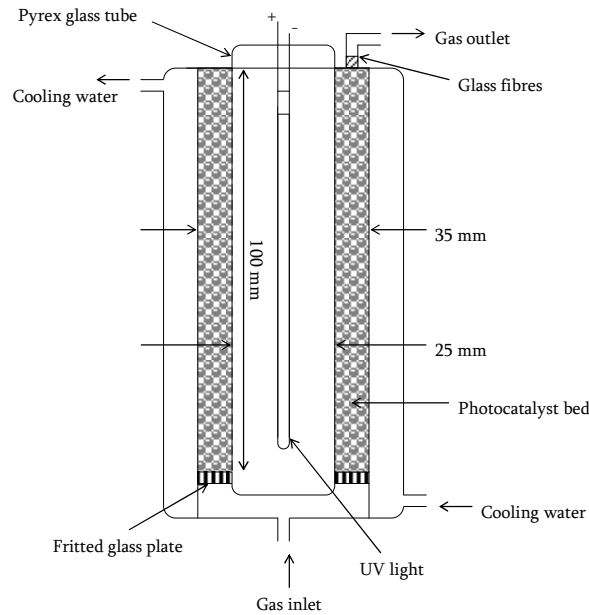


Fig. 16 : Schéma d’un réacteur photocatalytique à lit fixe (Zhang *et al*, 2006).

3. Réacteurs annulaires

Les réacteurs annulaires peuvent être utilisés pour contrôler les émissions de COVs dans l’air intérieur (Biard *et al*, 2007a; Biard *et al*, 2007b; Bouzaza *et al*, 2006; Doucet *et al*, 2006; Doucet *et al*, 2007; Imoberdorf *et al*, 2006; Imoberdorf *et al*, 2007a; Imoberdorf *et al*, 2007b; Keller *et al*, 2003). Une lampe UV est généralement placée au centre de l’unité et la surface externe du tube central est directement recouverte d’une fine couche

de TiO_2 . Ces réacteurs fournissent une faible surface de catalyseur par unité de volume de réacteur (De Lasa *et al*, 2005). Des supports photocatalytiques peuvent être également incorporés à la structure annulaire. La dégradation photocatalytique d’acides gras volatiles (acides propanoïque et butyrique) a été étudiée au sein d’un réacteur annulaire muni d’un support papier commercial (Ahlström) imprégné de TiO_2 (PC 500) (Fig. 17) (Biard *et al*, 2007a; Biard *et al*, 2007b).

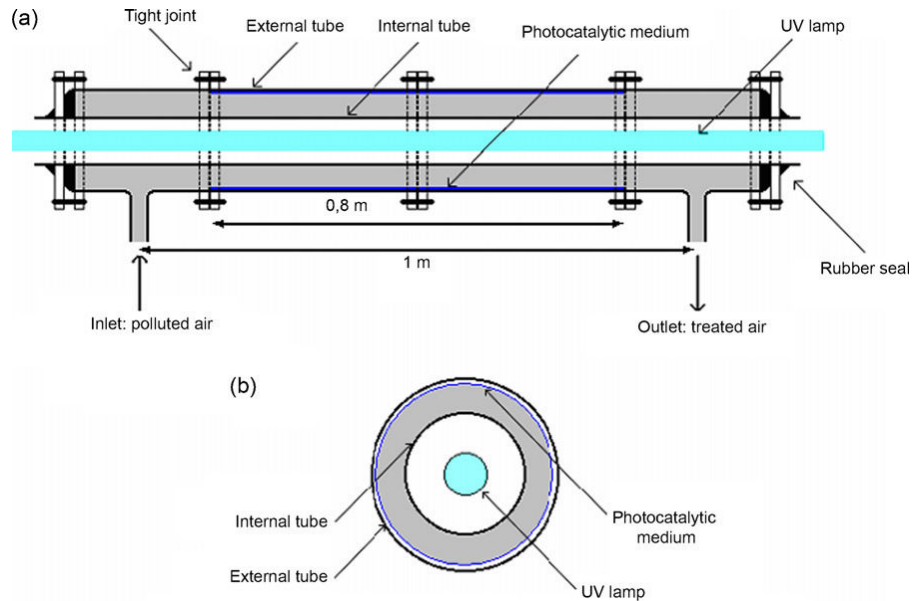


Fig. 17 : Représentation schématique (a) et section (b) du réacteur annulaire (Biard *et al*, 2007a; Biard *et al*, 2007b).

La dégradation photocatalytique du perchloroéthylène (PCE) dans l’air a été étudiée en utilisant un réacteur photocatalytique multi-annulaire (Imoberdorf *et al*, 2006; Imoberdorf *et al*, 2007b). D’après la Fig. 18, le réacteur est constitué de quatre tubes borosilicatés transparents aux UVA. Un tube fluorescent est placé au centre du système. Les réactifs et les produits passent au travers des espaces annulaires, entrant dans le réacteur par l’espace annulaire externe et sortant par l’espace interne. Les deux parois directement en contact avec l’effluent gazeux sont recouvertes de chaque côté d’une mince couche de TiO_2 . Cette configuration de réacteur multi-annulaire permet une augmentation de l’efficacité photocatalytique du aux espaces annulaires réduits limitant ainsi les problèmes de diffusion. Cette géométrie peut également mettre en œuvre des temps de contact plus importants améliorant ainsi l’abattement du polluant.

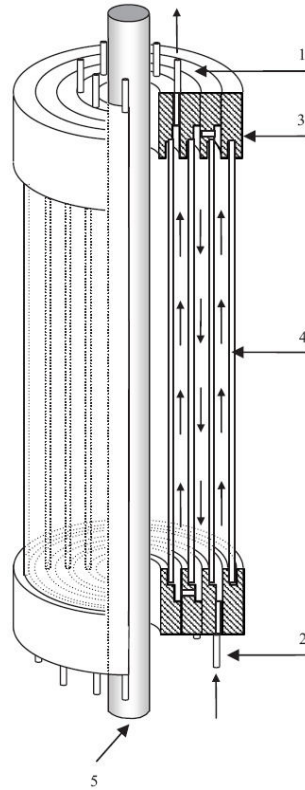


Fig. 18 : Géométrie du photoréacteur multi-annulaire. (1) entrée de réacteur ; (2) sortie de réacteur ; (3) tête de distribution ; (4) tubes en verre borosilicaté ; (5) tube fluorescent (Imoberdorf *et al*, 2006; Imoberdorf *et al*, 2007b).

4. Réacteurs monolithiques

Cette configuration de réacteur est basée sur l'utilisation de supports monolithiques. La structure est basée sur l'utilisation successive de plusieurs lampes UV et de supports photocatalytiques monolithiques de type « nid d'abeille » (Fig. 19) (Raupp *et al*, 2001). Les lampes irradient les faces recto et verso des supports monolithiques. La configuration du réacteur est largement adaptable par modification du nombre de lampes et de supports monolithiques permettant ainsi de contrôler la conversion du polluant. La maintenance de ce type de réacteur est simplifiée puisque les supports monolithiques peuvent être facilement insérés et remplacés sans le démantèlement du système.

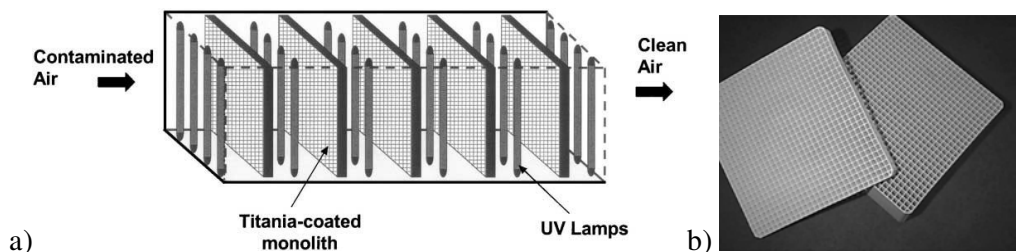


Fig. 19 : (a) Schéma d’un réacteur monolithique et (b) structure des supports monolithiques utilisés (Raupp *et al*, 2001).

Différents matériaux peuvent être utilisés pour la confection de supports monolithiques comme le papier, la céramique ou des mousses réticulées à base d’alumine. La Fig. 20 est une photographie de deux supports monolithiques en mousse réticulée à base d’alumine confectionnés pour être insérés dans une configuration annulaire. Les constructeurs classifient ces mousses réticulées par le nombre de pores par pouce (pores-per-inch = PPI). La taille moyenne des pores pour des réticules de 10 et 30 PPI est de 1,5 et 0,75 mm, respectivement, tandis que, les rapports surface/volume sont approximativement de 2300 et 4400 m²/m³, respectivement.

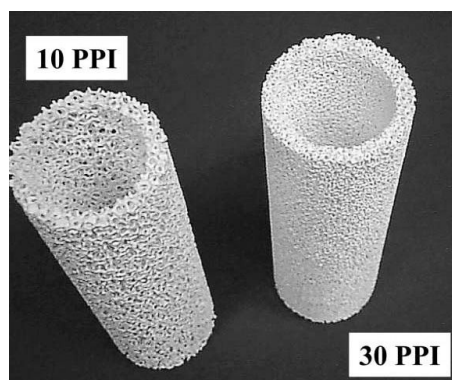


Fig. 20 : Photographie de deux supports monolithiques en mousse réticulée à base d’alumine conçus pour un réacteur photocatalytic annulaire (Raupp *et al*, 2001).

Un support monolithique en « nid d’abeille » dopé avec Pt/TiO₂ a également été développé pour la destruction de COVs présents dans des émissions gazeuses (Avila *et al*, 1998). Dans ce cas, le support était introduit dans réacteur tubulaire et l’irradiation était assurée par une lampe UV placée à l’extrémité du tube (Fig. 21). La performance de monolithes en polyéthylène téréphtalate (PET) a été testée comme support photocatalytique (Sanchez *et al*, 2006). Dans cette étude, une couche protectrice de SiO₂

a été appliquée sur le polymère afin de prévenir l’oxydation du substrat et ensuite une couche photoactive de TiO_2 a été déposée sur les monolithes en PET en utilisant la technique du « dip-coating ». Ce matériau a montré une très bonne activité lors de la dégradation du trichloroéthylène (TCE). Cependant, ce matériau peut se photodégrader à long terme puisqu’il est sensible aux UVB (Sanchez *et al*, 2006). Plus récemment, la géométrie du support monolithique a été testée sur l’efficacité de dégradation du méthanol en phase gazeuse (Furman *et al*, 2007). Trois géométries différentes ont été testées : mélangeur statique, support alvéolaire et support en étoile (Fig. 22). Les supports monolithiques à base de résine époxy ont été réalisés par stéréolithographie. Les supports ont été ensuite imprégnés avec une suspension aqueuse de Degussa P25 par « dip-coating ». Dans cette étude, il apparaît que le mélangeur statique absorbe plus de photons par unité de surface que les autres supports expliquant ainsi une meilleure activité photocatalytique.

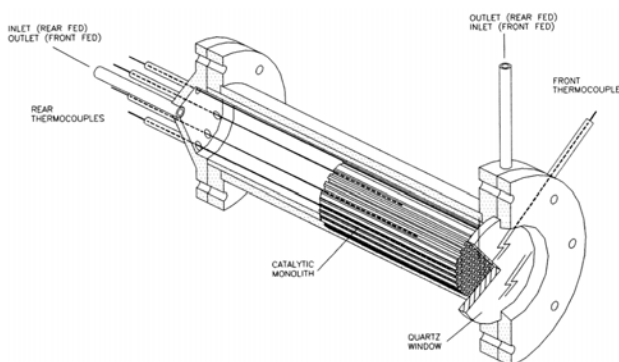


Fig. 21 : Réacteur tubulaire muni de supports monolithiques en « nid d’abeille » (Sanchez *et al*, 2006).

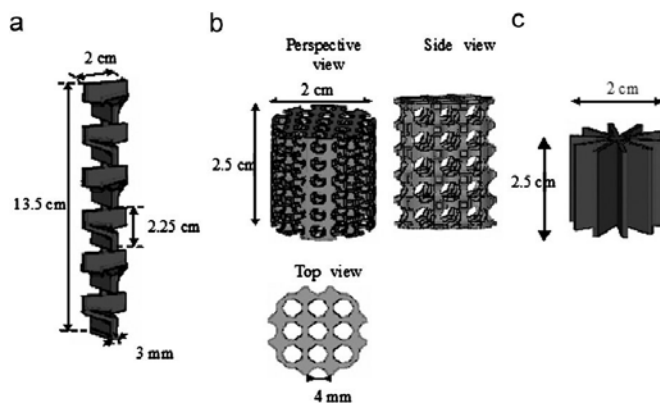


Fig. 22 : Représentation des géométries monolithiques testées sur l’efficacité de dégradation du méthanol en phase gazeuse : (a) mélangeur statique ; (b) structure alvéolaire ; (c) structure en étoile (Furman *et al*, 2007).

En général, des débits importants avec de faibles pertes de charge peuvent être mis en jeu au sein des réacteurs monolithiques. Ils mettent en œuvre des temps de séjour assez courts et fournissent un rapport surface/volume du réacteur élevé. Cependant, selon la géométrie adoptée, certaines structures monolithiques peuvent souffrir d’une faible distribution de l’irradiation et par conséquent d’une activité photocatalytique non optimale (De Lasa *et al*, 2005).

5. Réacteurs à fibres optiques

Les réacteurs à fibres optiques ont été adaptés pour l’épuration en phase liquide et plus récemment en phase gazeuse. Cette configuration de réacteur repose sur l’utilisation de fibre optique recouverte d’une couche de TiO₂. La lumière arrive par l’extrémité de la fibre optique avec un angle (i) et se propage à l’intérieur. L’intensité de la lumière diminue progressivement du à des réflexions (I_t) et des réfractions ($I_{\text{abs}} + I_r$) successives qui apparaissent à l’interface entre la fibre optique et le dépôt de TiO₂ (Fig. 23).

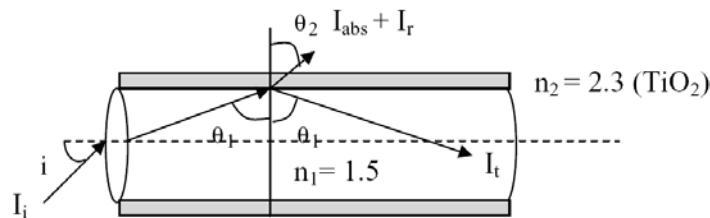


Fig. 23 : Propagation de la lumière au sein d’une fibre optique recouverte de TiO₂ (Choi *et al*, 2001; Danion *et al*, 2004).

D’après la Fig. 24, des réacteurs tubulaires à simple fibre et à multi-fibres peuvent être utilisés lors des tests photocatalytiques (Danion *et al*, 2004). L’épaisseur du dépôt, la longueur du dépôt et le diamètre de la fibre optique peuvent influencer sur l’activité photocatalytique. En effet, la transmission de la lumière (I_t/I_i) diminue exponentiellement avec l’épaisseur du dépôt (δ), la longueur de la fibre (L) et le volume de TiO₂ (V) selon les expressions suivantes (Choi *et al*, 2001; Danion *et al*, 2004; Sun *et al*, 2000; Wang and Ku, 2003) :

$$\frac{I_t}{I_i} = (1 - f_\theta) + f_\theta e^{-\varepsilon_{app}\delta} \quad \frac{I_t}{I_i} = (1 - f_\theta) + f_\theta e^{-\alpha L} \quad \frac{I_t}{I_i} = (1 - f_\theta) + f_\theta e^{-\beta V} \quad (27)$$

Où f_θ représente la fraction de lumière incidente réfléchi et absorbée par TiO_2 avec $\theta_1 < 90^\circ$, $(1-f_\theta)$ la fraction de lumière incidente non absorbée, ε_{app} un coefficient d’extinction apparent, α un coefficient d’atténuation et β un coefficient d’absorption.

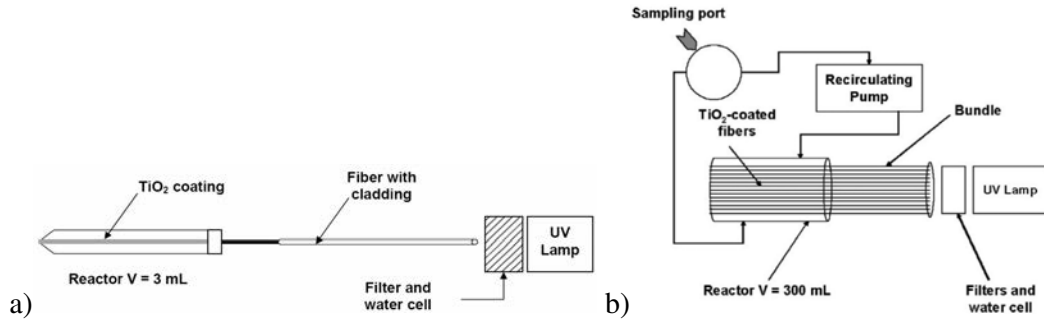


Fig. 24 : Réacteurs tubulaires à simple (a) et à multiples fibres optiques (b) (Danion *et al*, 2004).

La dégradation photocatalytique en phase gazeuse du benzène a été étudiée au sein d’un réacteur fermé muni de 48 fibres optiques de 1 mm de diamètre et 6 cm de longueur (Fig. 25) (Wang and Ku, 2003). Une conversion de 80% avec une concentration initiale de 20 ppm(v) a été observée après 4h d’irradiation en présence de 5% d’humidité relative. De meilleurs taux d’abattement du benzène ont été mis en évidence avec cette configuration de réacteur qu’avec un réacteur annulaire dans les mêmes conditions opératoires. La désactivation du catalyseur était moins importante sur les fibres optiques qu’avec un réacteur annulaire. Ces différences significatives peuvent s’expliquer par un meilleur rendement quantique concernant le réacteur à fibres optiques (Wang and Ku, 2003).

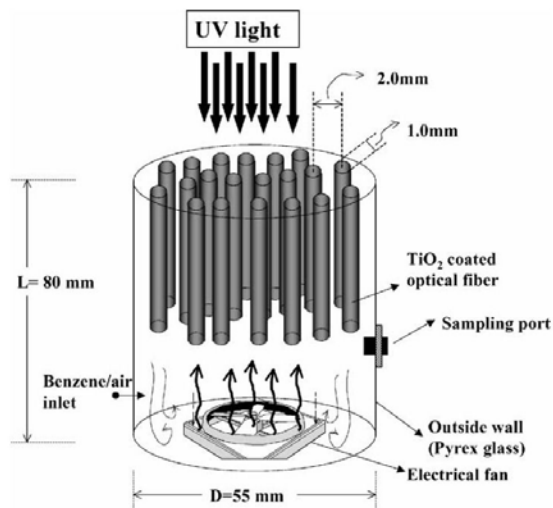


Fig. 25 : Réacteur à fibres optiques utilisé pour l’oxydation photocatalytique du benzène en phase gazeuse (Wang and Ku, 2003).

6. Réacteurs à membrane

En phase liquide, des membranes de filtration ont été mises en œuvre afin d’immobiliser le catalyseur en solution aqueuse. Dans ce système, des membranes en polymère étaient utilisées comme couche séparatrice pour retenir le catalyseur (Molinari *et al*, 2001; Molinari *et al*, 2000; Molinari *et al*, 2004). Plus récemment, la dégradation photocatalytique du méthanol gazeux a été étudiée avec l’utilisation d’un réacteur à membrane (Tsuru *et al*, 2003). Des membranes poreuses avec des pores de plusieurs nanomètres ont été imprégnées de TiO₂. Cette nouvelle configuration de réacteur constitué d’une membrane poreuse est capable non seulement d’une perméation sélective mais aussi d’une réaction photocatalytique comme le montre la Fig. 26. Les réactions d’oxydation apparaissent à la fois sur la surface et à l’intérieur des pores des membranes imprégnées de TiO₂. Les avantages de ce système sont : (1) le transport forcé des réactifs par convection vers les membranes, (2) des réactions d’oxydation sur la surface interne et externe des pores membranaires où les radicaux hydroxyles sont importants, et (3) l’obtention de produits oxydés par les radicaux hydroxyles après une seule perméation à travers les membranes (Tsuru *et al*, 2003).

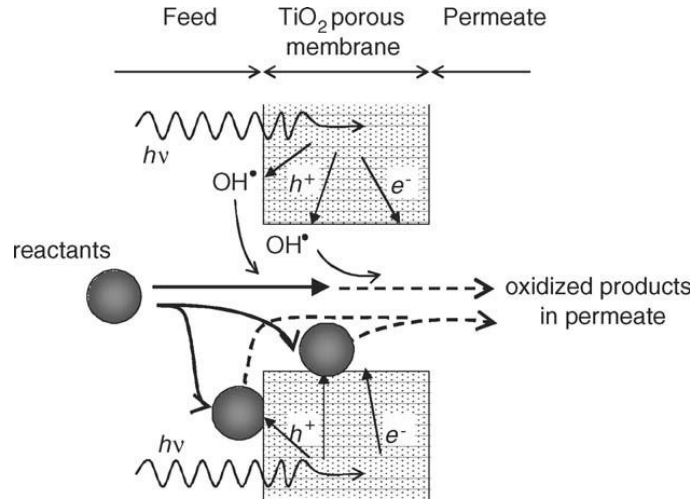


Fig. 26 : Fonctionnement d’un réacteur photocatalytique à membrane poreuse (Tsuru *et al.*, 2006).

F. Réacteurs solaires

La génération artificielle de photons en photocatalyse, indispensable pour la détoxification des eaux polluées, entraîne une consommation énergétique importante. Le soleil peut jouer un rôle de substitution très intéressant puisqu’il constitue une source de lumière économique et écologique. Malgré le faible pourcentage d’énergie solaire absorbée par le TiO_2 (3,5 à 8%), de nombreux réacteurs solaires ont été développés pour le traitement de résidus de pesticides ou de colorants en milieu aqueux. L’augmentation de la surface exposée ou la conception de concentrateurs de lumière tels que des collecteurs paraboliques permettent d’accroître l’efficacité des réacteurs solaires (Malato *et al.*, 2002).

1. Réacteurs plan

Cette configuration de réacteur est composée d’une plaque (largeur 0,6 m ; longueur 1,2 m) recouverte de catalyseur (par exemple Degussa P25). Un film très fin d’eau pollué (100 μm) ruisselle de haut en bas de la plaque photoactive (Fig. 27). Le débit volumique est contrôlé par une pompe pouvant délivrer des débits entre 1 et 6,5 L/h (Bahemann, 2004). Ce type de réacteur est très facile à mettre en œuvre mais il nécessite une surface exposée très importante afin d’obtenir une activité

photocatalytique suffisante. Des systèmes à collecteurs et concentrateurs de lumière seront plus adaptés pour l’épuration d’effluents aqueux à plus grande échelle.

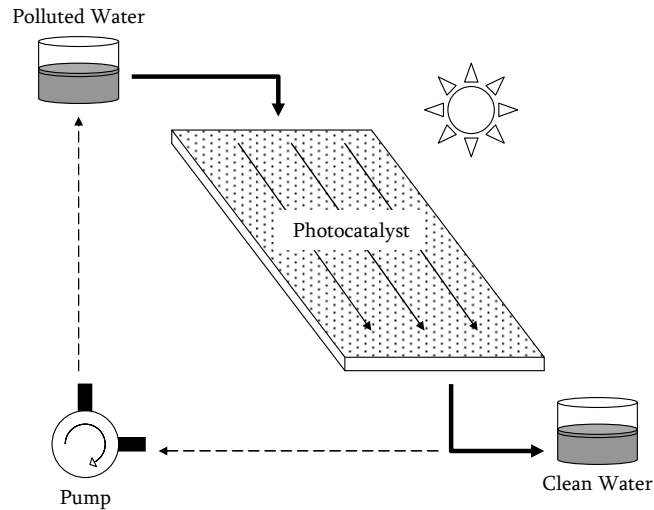


Fig. 27 : Représentation schématique d’un réacteur solaire « plan » (Bahnmann, 2004).

2. Collecteur parabolique simple ou « *Parabolic Trough Collector* » (PTC)

Un collecteur parabolique « simple » concentre les rayons directs de la partie UV photocatalytiquement active du spectre solaire par un facteur 30-50. Ce type de réacteur peut être constitué de plusieurs modules paraboliques connectés en séries et contrôlés par deux axes motorisés (élévation et azimut) assurant l’orientation des paraboles en direction permanente du soleil (Fig. 28). Les rayons lumineux solaires sont concentrés par une surface réfléchissante en aluminium permettant l’irradiation des tubes en Pyrex recouverte d’un dépôt de TiO_2 . Seulement 58% de la lumière concentrée par ces paraboles atteint l’effluent pollué au sein du réacteur (pertes de lumière par réflexion) (Bahnmann, 2004).

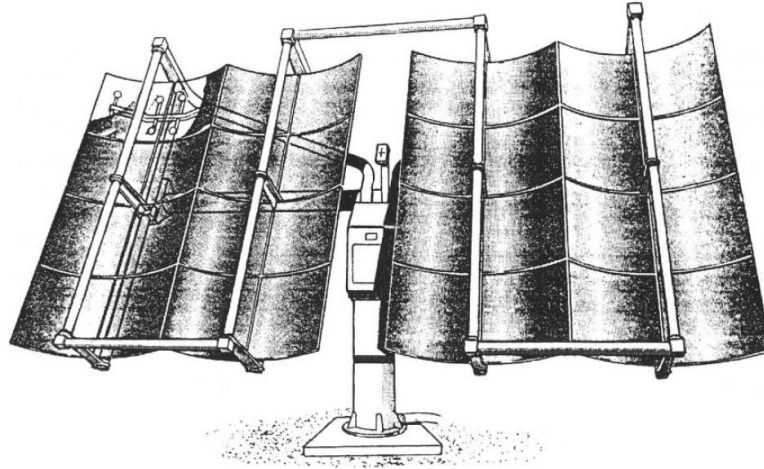


Fig. 28 : Collecteur parabolique simple avec axes motorisés (Malato *et al*, 2002).

3. Collecteur parabolique composé ou « *Compound Parabolic Concentrator* » (CPC)

Les collecteurs paraboliques « composés » sont des systèmes statiques constitués de deux collecteurs semi-circulaires réfléchissants mis côte à côte (Malato *et al*, 2003). Ces derniers englobent des tubes cylindriques recouverts de TiO_2 où circule l'effluent aqueux à traiter (Fig. 29). Cette configuration de réacteur possède les avantages conjugués des réacteurs plans et des réacteurs paraboliques simples puisqu'ils peuvent capter les rayons diffus et directs du soleil (Bahnmann, 2004; Malato *et al*, 2002). Le module CPC de la plateforme solaire d'Almería est constitué de huit réflecteurs parallèles en aluminium poli. Ce matériau possède d'excellentes propriétés de réflexion, en particulier dans la région ultraviolette du spectre solaire. Dans la gamme spectrale de 295 à 387 nm, son efficacité de réflexion est de 83,2% (Bahnmann, 2004). Un simple réflecteur possède une longueur de 1,22 m et une largeur de 0,152 m. Dans ce cas, la surface réfléchissante développée par un module de huit réflecteurs est de 1,48 m². Sur ce type de réacteur, l'angle d'incidence peut être ajusté selon la situation géographique du site (Almería, 37°). Ces modules CPC sont simples d'utilisation et requièrent un faible capital d'investissement (Malato *et al*, 2002).

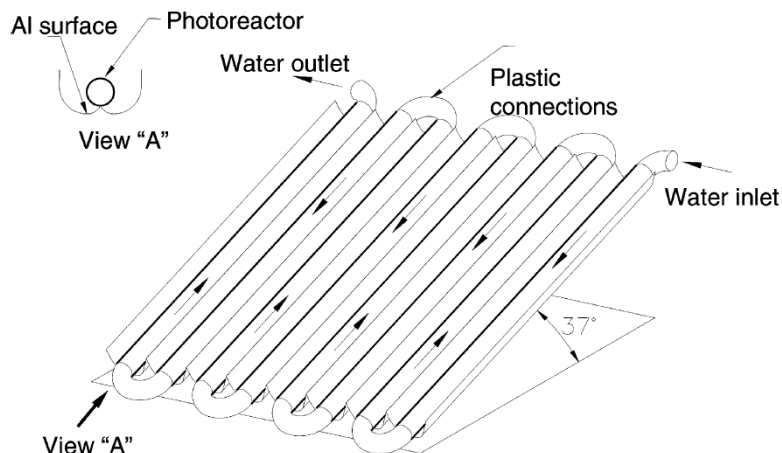


Fig. 29 : Représentation schématique d'un collecteur parabolique composé utilisé sur la plateforme solaire d'Almería en Espagne (Bahnmann, 2004; Malato *et al*, 2002).

Conclusion du Chapitre I

Les études en laboratoire, que cela soit en phase gazeuse ou aqueuse ont montré la capacité de la photocatalyse à dégrader un très grand nombre de composés de façon à obtenir comme produits finaux principaux : le gaz carbonique, l'eau et le diazote ou les nitrates. Les produits secondaires mis le plus souvent en évidence sont de petits acides et aldéhydes pour la partie carbonée et des oxydes d'azote pour la partie azotée. Les applications potentielles sont nombreuses et des développements industriels sont en cours. Pour le traitement de l'air, la photocatalyse peut apparaître comme une technique prometteuse avec des domaines d'application très variés :

- Odeurs : réfrigérateurs, bâtiments d'élevage, habitacles de voitures etc. ;
- Contaminants : air intérieur, caves à vin, hôpitaux ;
- Désinfection : laboratoires, hôpitaux, chambres stériles.

L'effet de différents paramètres cinétiques comme la concentration initiale, l'éclairement incident etc. procure des données précieuses pour un éventuel dimensionnement de réacteur photocatalytique au niveau industriel. La connaissance de chaque polluant face à l'oxydation photocatalytique est essentielle car elle nous

renseigne sur la photogénération des sous-produits, potentiellement plus toxiques que la molécule initiale. Cependant, de nombreux progrès technologiques sont encore à développer pour une éventuelle application industrielle. En effet, (1) les lampes doivent gagner en puissance lumineuse afin de minimiser la taille des réacteurs. De plus, (2) des efforts doivent être portés sur le catalyseur. En effet, le catalyseur peut être dopé avec des métaux nobles afin de réduire les phénomènes de recombinaison des paires e^-/h^+ . Enfin, (3) des progrès doivent être apportés sur la configuration des réacteurs, en particulier sur les manières d’amener l’énergie à la surface du matériau photocatalytique et d’améliorer le contact fluide/catalyseur.

L’objectif de ce travail porte essentiellement sur l’étude de l’oxydation photocatalytique de différents COVs en phase gazeuse au sein d’un réacteur annulaire. Nous détaillerons dans le Chapitre II, les caractéristiques du pilote expérimental et en particulier celles du réacteur photocatalytique. Les Chapitres III, IV et V traitent, respectivement, de l’oxydation photocatalytique de la méthyléthylcétone (MEK), de l’acétone et du 1-propanol en phase gazeuse. Notons également qu’une modélisation numérique du réacteur annulaire est présentée dans l’Annexe IV-2 pour la dégradation de l’acétone. Enfin, le Chapitre VI est consacré à la mise en évidence de la diffusion de radicaux dans la phase gazeuse lors d’un processus photocatalytique.

Chapitre II

Méthodes expérimentales

I. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental mis au point et utilisé pour ce travail permet l'étude cinétique de réactions d'oxydation photocatalytique de COVs. Les conditions opératoires sont bien contrôlées et plusieurs paramètres sont étudiés :

- Les réactifs (COVs) sont à des teneurs allant de 50 à 600 ppm(v) dans l'air humide ;
- Le débit total varie entre 100 et 300 cm³/min (TPN) ;
- La température et la pression sont proches des conditions ambiantes ($T \approx 30^{\circ}\text{C}$ et $P \approx 1.01$ bar) ;
- L'humidité relative est fixée entre 0 et 30% ;
- L'intensité lumineuse varie de 0,1 à 4 mW/cm² pour une longueur d'onde centrée principalement sur 365 nm ;
- Le temps de passage ou de contact dans le réacteur est compris entre 13 et 40 s ;
- La surface géométrique du support photocatalytique est d'environ 300 cm².

Le dispositif expérimental utilisé pour les tests photocatalytiques comporte quatre zones principales (Fig. 1) :

- **Zone (1)** : Alimentation en gaz du pilote. L'air comprimé utilisé dans le pilote est fourni par le réseau alimenté par un compresseur. A l'entrée du pilote, l'air est purifié par trois filtres successifs pour éliminer l'humidité résiduelle (Drierite[®]), les COVs (tamis moléculaire) et le dioxyde de carbone (pastilles de soude) ;
- **Zone (2)** : Préparation du mélange gazeux. L'eau et le COV sont à l'état liquide. Deux systèmes d'évaporation permettent de générer un débit de mélange gazeux pollué et humide à partir d'eau et de COV à l'état liquide. Une 3^{ème} voie d'air permet de rediluer les débits gazeux ;
- **Zone (3)** : Réacteur annulaire photocatalytique. Un mélangeur statique est placé en amont du réacteur annulaire photocatalytique pour permettre une meilleure

homogénéisation du mélange gazeux. Les supports photocatalytiques sont introduits au sein du réacteur pour tester l'activité de chacun ;

- **Zone (4)** : Analyse en ligne du mélange gazeux. Un système chromatographique permet de suivre la composition du flux gazeux en entrée ou en sortie de réacteur.

Des capteurs de température et de pression sont placés à divers endroits stratégiques du pilote expérimental pour veiller au bon déroulement des expériences.

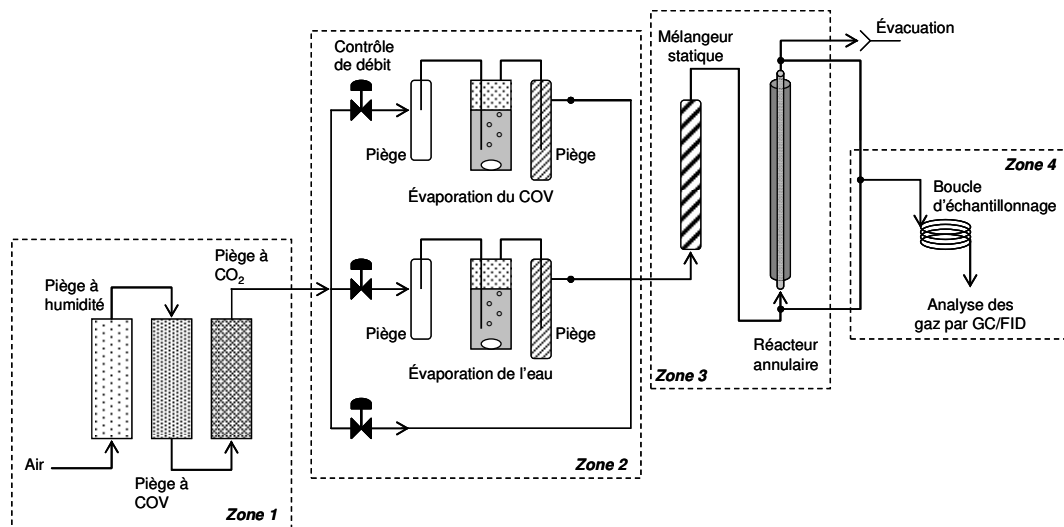


Fig. 1 : Schéma simplifié du dispositif expérimental de photocatalyse.

A. Préparation du mélange gazeux

Après purification et séchage, l'air est divisé en trois veines contrôlées chacune par des régulateurs de débit massique (RDM) (Fig.2) :

- **RDM (1)** régule le débit Q°_1 dans la gamme de 0 à 10 mL/min, permettant de charger l'air en COV ;
- **RDM (2)** régule le débit Q°_2 dans la gamme de 0 à 110 mL/min, permettant d'obtenir un débit d'air humide ;

- **RDM(3)** régule le débit Q°_3 dans la gamme de 0 à 300 mL/min, assurant la dilution et le débit total du mélange gazeux à l'entrée du réacteur.

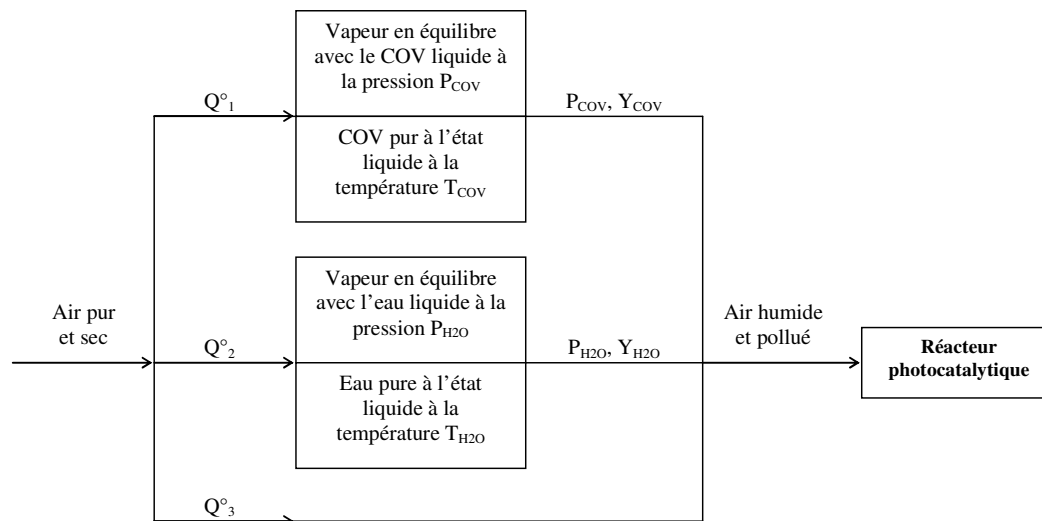


Fig. 2 : Schéma du système de préparation du mélange gazeux. Les fractions molaires de COV et d'eau dans l'air pollué et humide sont respectivement Y_{COV} et Y_{H_2O} .

1. Vaporisation du Composé Organique Volatil

Le COV est contenu à l'état liquide dans un saturateur ayant un volume d'environ 500 mL. D'après la Fig. 3, l'air est amené au travers d'un fritté (50 μ m) plongeant dans le composé organique. Un bain thermostaté maintient le liquide pur à la température appropriée, inférieure à la température ambiante. L'utilisation d'un évaporateur permet la saturation de l'air en COV. Un agitateur magnétique assure une meilleure homogénéisation de la température et la hauteur utile de liquide est d'environ 10 cm au sein de l'évaporateur, ce qui est largement suffisant pour saturer l'air en COV (Annexe II-1). La pression de vapeur saturante du polluant P°_{COV} peut être estimée à partir de l'équation de Wagner (Reid *et al*, 1987) :

$$\ln \frac{P^{\circ}_{COV}}{P_C} = (1 - X)^{-1} \left[(A)X + (B)X^{1.5} + (C)X^3 + (D)X^6 \right] \quad \text{avec} \quad X = 1 - \frac{T_{COV}}{T_C} \quad (1)$$

Où P°_{COV} représente la pression de vapeur saturante du COV (bar), P_C la pression critique du COV (bar), T_C la température critique du COV (K), T_{COV} la température du COV liquide réglée à l'aide du bain thermostatée (K) et $A/B/C/D$ sont des constantes spécifiques au COV considéré (Tab. I).

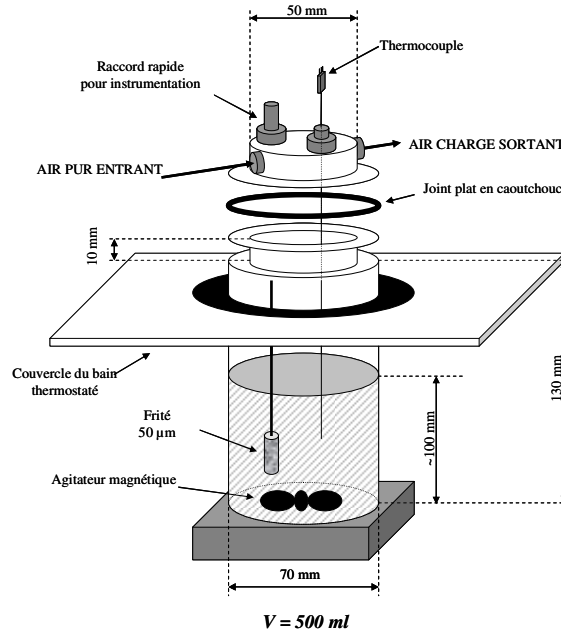


Fig. 3 : Schéma du saturateur.

	MEK	Acétone	<i>l</i> -Propanol	TEA
T_C (K)	536,8	508,1	536,8	535
P_C (bar)	42,1	47,0	51,7	30,3
A	-7,71476	-7,45514	-8,05594	-11,3617
B	1,71061	1,20200	0,0425183	10,0092
C	-3,68770	-2,43926	-7,51296	-13,4750
D	-0,75169	-3,35590	6,89004	-9,36035

Tab. I : Constantes caractéristiques de différents COVs intervenant dans l'équation de Wagner (Reid *et al.*, 1987).

2. Vaporisation de l'eau

Dans le cas de la vaporisation de l'eau, le même principe que celui décrit précédemment a été utilisé. L'air sec est amené à buller au travers d'un fritté pour se charger en vapeur à la pression de vapeur saturante régie par la température de l'eau liquide. Pour l'eau, il est facile de trouver des tables de pression de vapeur saturante dans tout Handbook. La pression de vapeur saturante $P^{\circ}_{H_2O}$ est donnée par la relation suivante (Fig. 4) :

$$P^{\circ}_{H_2O}(\text{bar}) = 0,0063e^{0,0658 \times T_{H_2O}(\text{°C})} \quad (2)$$

Où $P^{\circ}_{H_2O}$ représente la pression de vapeur saturante (bar) et T_{H_2O} la température de l'eau liquide (°C) régie par le bain thermostaté.

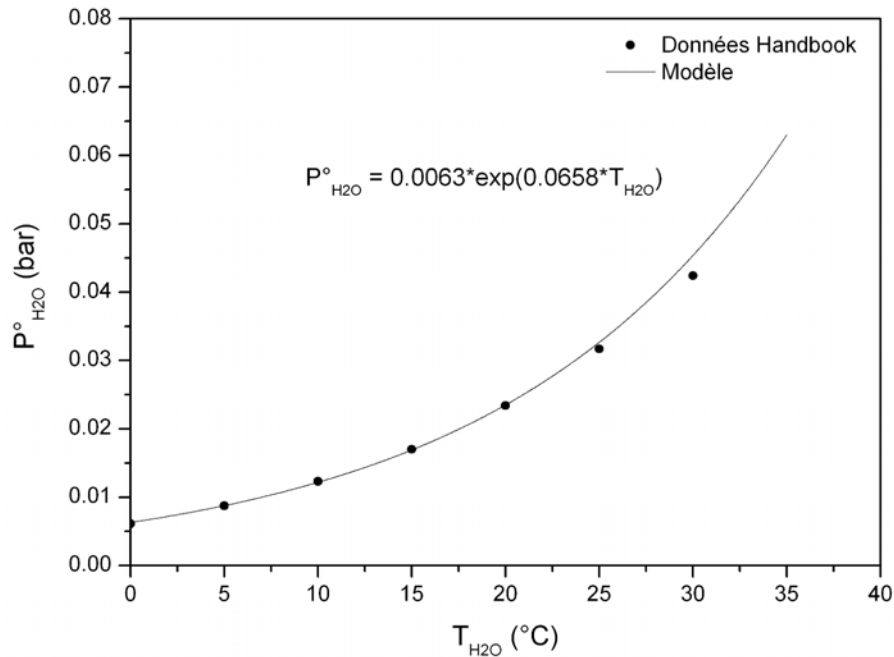


Fig. 4 : Evolution de la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température.

B. Composition du mélange gazeux à l'entrée du réacteur

1. Bilan de matière à l'entrée du réacteur

La fraction molaire d'un constituant j d'un mélange gazeux s'exprime selon l'équation générale :

$$y_j = \frac{P_j^\circ}{P_T} = \frac{F_j^{VAP}}{F_j^{VAP} + F_j^{AIR}} \quad (3)$$

Dans cette équation, F_j^{VAP} représente le flux molaire (mol/min) du constituant j et F_j^{AIR} le flux molaire d'air imposé en entrée du saturateur pour la veine considérée. P_j° représente la pression de vapeur saturante du constituant j à la température du bain thermostaté T_j et P_T la pression totale au sein du système.

Remarque : la pression totale P_T est supposée constante et uniforme dans toute l'installation (les pertes de charges sont négligées).

On en déduit le flux molaire du constituant j dans la veine considérée :

$$F_j^{VAP} = \frac{y_j}{1 - y_j} \times F_j^{AIR} \quad (4)$$

Où F_j^{VAP} représente le flux molaire en phase gaz du constituant j dans la veine correspondante. Le flux molaire de l'air F_j^{AIR} est calculé à l'aide du débit volumique d'air Q_j° réglé par le RDM préalablement étalonné à pression et température données dans la veine considérée :

$$F_j^{AIR} \text{ (mol/min)} = Q_j^\circ \text{ (mL/min)} \times \frac{10^{-3}}{V_M^{T,P} \text{ (L/mol)}} \quad (5)$$

Avec $V_M^{T,P}$ le volume molaire à température T et à pression P données. Il faut donc apporter une correction par rapport au volume molaire V_M dans les conditions NTP (273 K et $1,013.10^5$ Pa) :

$$V_M^{T,P} = V_M \times \frac{1,013.10^5 \times T(\text{K})}{273 \times P(\text{Pa})} \quad (6)$$

De ces équations, on en déduit les flux molaires de chaque constituant dans chaque veine gazeuse :

$$F_{COV}^{VAP}(\text{mol/min}) = \frac{y_{COV}}{1 - y_{COV}} \times Q_1^\circ(\text{mL/min}) \times \frac{10^{-3}}{V_M^{T,P}(\text{L/mol})} \quad (7)$$

$$F_{H2O}^{VAP}(\text{mol/min}) = \frac{y_{H2O}}{1 - y_{H2O}} \times Q_2^\circ(\text{mL/min}) \times \frac{10^{-3}}{V_M^{T,P}(\text{L/mol})} \quad (8)$$

Il devient donc pratique de déterminer les différentes variables de consigne F_{COV}^{VAP} , F_{H2O}^{VAP} et F_T à l'entrée du réacteur, en fonction des seules variables de commande du procédé Q_1° , Q_2° , Q_3° , T_{COV} et T_{H2O} à P_T donnés. De plus :

$$F_T = F_{COV}^{VAP} + F_{H2O}^{VAP} + \sum_{3 \text{ veines}} F_{AIR,j} \quad (9)$$

a) Concentration en COV à l'entrée du réacteur

La fraction molaire de COV dans le mélange gazeux final est :

$$y_{COV} = \frac{F_{COV}^{VAP}}{F_T} \quad (10)$$

La quantité de COV dans le mélange gazeux est exprimée en mg de COV par litre d'air selon la relation suivante :

$$y_{COV} (\text{mg/L}) = \frac{F_{COV}^{VAP} (\text{mol/min})}{Q_v (\text{mL/min})} \times M_{COV} (\text{g/mol}) \times 10^6 \quad (11)$$

Où Q_v représente le débit volumique total à l'entrée du réacteur. Nous pouvons également exprimer la concentration en COV en ppm (parties par million) à l'entrée du réacteur :

$$[COV] (\text{ppm}) = 10^6 \times y_{COV} \quad (12)$$

b) Humidité relative dans le réacteur

L'humidité relative (HR) de l'air à l'entrée du réacteur à une température donnée est définie de la manière suivante :

$$HR(\%) = \frac{P_{H_2O}^{VAP}}{P_{H_2O}^\circ} \times 100 \quad (13)$$

Où $P_{H_2O}^{VAP}$ représente la pression de vapeur de l'eau dans le mélange gazeux dans le réacteur et $P_{H_2O}^{\circ}$ la pression de vapeur saturante de l'eau à la température du réacteur. D'où l'expression de l'humidité relative :

$$HR(\%) = \frac{F_{H_2O}^{VAP} (\text{mol/min}) \times V_M^{T,P} \times P_T}{Q_v (\text{mL/min}) \times 10^{-3} \times P_{H_2O}^{\circ}} \quad (14)$$

Comme pour la concentration en polluant, nous pouvons également exprimer la concentration d'eau en ppm (parties par million) à l'entrée du réacteur :

$$[H_2O](\text{ppm}) = \frac{F_{H_2O}^{VAP} (\text{mol/min}) \times V_M^{T,P}}{Q_v (\text{mL/min}) \times 10^{-3}} \quad (15)$$

II. Caractéristiques du réacteur annulaire

Un réacteur photocatalytique à géométrie annulaire a été choisi pour étudier les cinétiques de dégradation des différents COVs. Cette configuration à symétrie axiale permet d'offrir les meilleures conditions d'éclairement du catalyseur et d'assurer un très bon contact gaz/catalyseur.

A. Configuration du réacteur annulaire

A chaque extrémité du réacteur sont situées quatre entrées et quatre sorties permettant une bonne distribution du flux gazeux (Fig. 5). Le support photocatalytique est inséré entre deux tubes en pyrex afin d'optimiser le contact entre l'air et le catalyseur. La position centrale du tube fluorescent offre les meilleures conditions d'éclairement. Le tube fluorescent et le support photocatalytique sont séparés par un filtre liquide (solution de nigrosine) permettant de contrôler la température au sein du réacteur et l'éclairement pendant l'oxydation photocatalytique. Le diamètre total, le volume et la longueur photoactive du réacteur annulaire sont respectivement 5,2 cm, 66,4 cm³

(0,0664 L) et 25 cm. L'espace inter-annulaire réservé au support photocatalytique (fibres de verre ou papier Ahlstrom[®]) a une épaisseur de 1,8 mm. Chaque tube en pyrex possède une épaisseur de 1,6 mm et les diamètres externes de chaque enveloppe sont les suivants (Fig. 6) :

- Petite enveloppe : $D_{pe} = 33,7$ mm ;
- Moyenne enveloppe : $D_{me} = 45,7$ mm ;
- Grande enveloppe : $D_{ge} = 52,5$ mm.

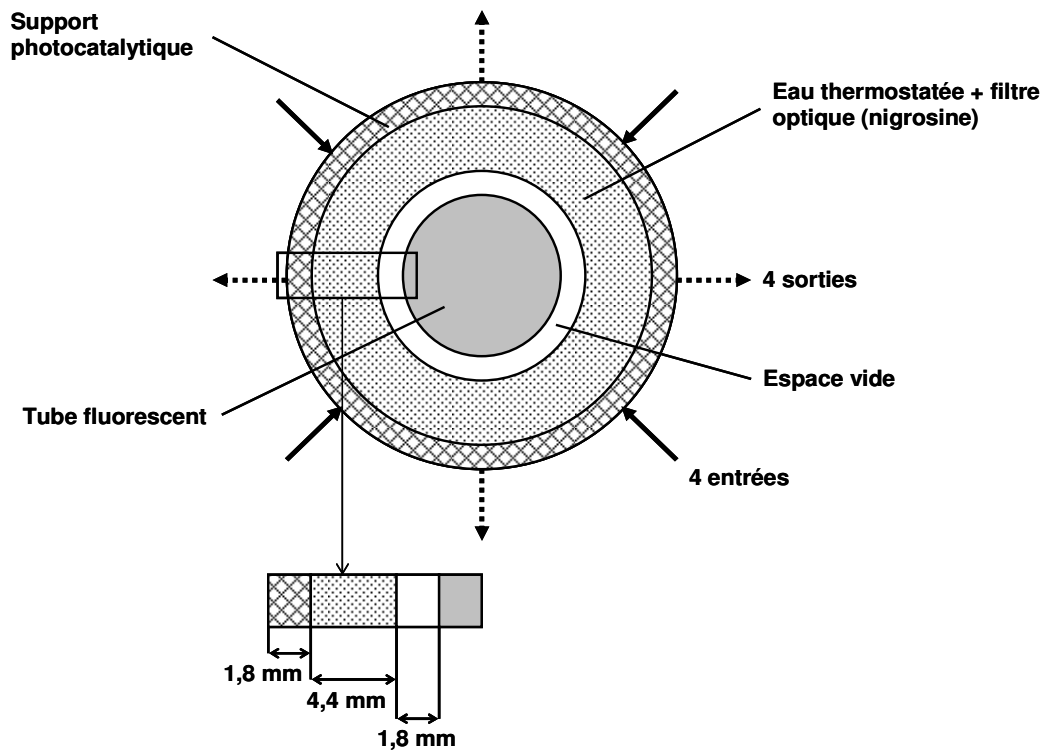


Fig. 5 : Coupe transversale du réacteur photocatalytique annulaire.

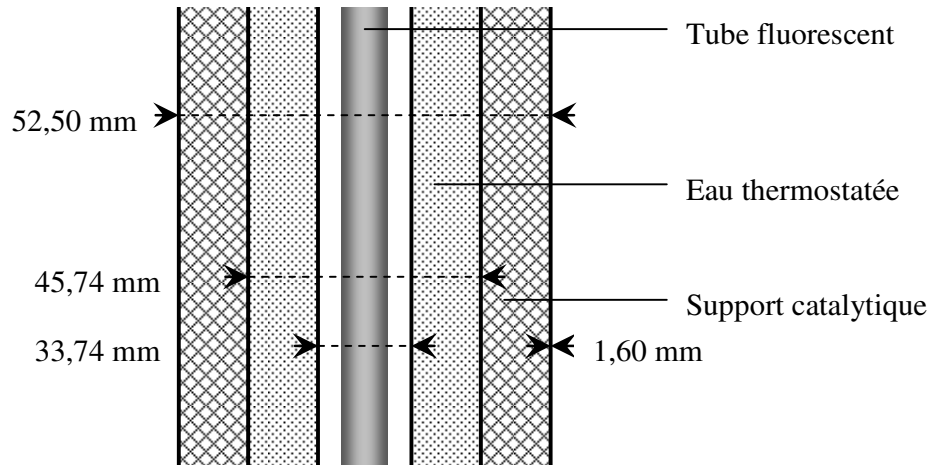


Fig. 6 : Coupe longitudinale du réacteur photocatalytique annulaire.

B. Caractéristiques de la source UV

1. Spectre d'émission du tube fluorescent

L'activation du semi-conducteur pour une réaction photocatalytique est obtenue par l'absorption d'un photon d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite E_g entre la Bande de Valence (BV) et la Bande de Conduction (BC) du semi-conducteur. Pour le TiO_2 , la bande interdite $E_g = 3,1 \text{ eV}$ et d'après l'équation de Planck, nous pouvons en déduire la longueur d'onde permettant d'activer ce semi-conducteur :

$$\lambda \leq \frac{hc}{E_g} \text{ soit une longueur d'onde } \lambda \leq 400 \text{ nm} \quad (16)$$

Les tubes fluorescents de type Mazda[®] 18 TWFN ou Philips[®] TLD 18W/08 sont parfaitement adaptés aux dimensions de notre réacteur annulaire et leurs spectres d'émission font apparaître une intensité maximale aux alentours de 365 nm (Fig. 7), longueur d'onde permettant l'activation du TiO_2 . Ces tubes fluorescents possèdent une longueur de 57 cm, une puissance électrique de 18 W et une puissance lumineuse de 3 W. Cette dernière valeur a été vérifiée dans une étude précédente par actinométrie au moyen du ferrioxalate de potassium $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (Doucet *et al*, 2006). Le constructeur

indique 5000 h de fonctionnement total avec une diminution d'environ 20 % du flux au bout de 2000 h.

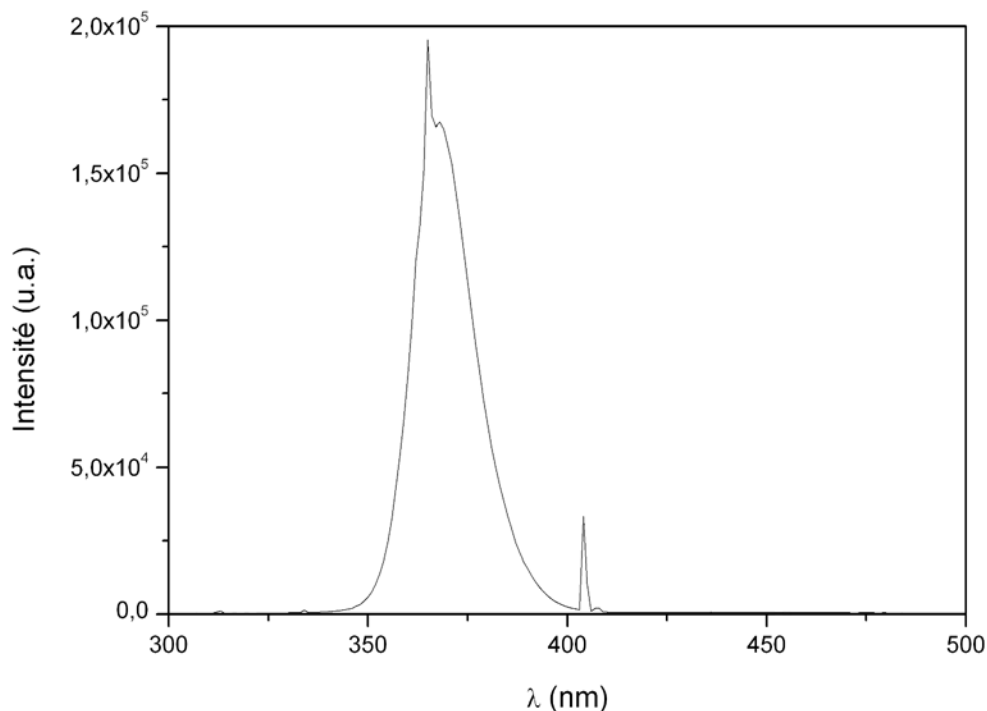


Fig. 7 : Spectre d'émission des tubes fluorescents Mazda® 18 TWFN ou Philips® TLD 18W/08.

2. Atténuation de l'irradiation par filtre annulaire

a) Spécificités de la nigrosine

Le filtre annulaire ou « filtre optique » permet d'atténuer plus ou moins l'irradiation atteignant la surface du catalyseur. Cette fonction est assurée par dissolution de nigrosine en solution aqueuse. Celle-ci est introduite directement dans le bain thermostaté permettant la régulation en température au sein du réacteur annulaire. Les caractéristiques de la nigrosine sont les suivantes² :

² <http://www.nigrosine.com/producte3.htm>

- Synonymes : acid grain black, nigrosine ms crystal, acid powder black ;
- Colour index (CI): Acid black 2 (50420) ;
- CAS index : 8005-03-6.

La nigrosine en solution aqueuse absorbe dans le domaine de l'ultraviolet (UV) dans lequel elle est très stable. La Fig. 8 montre l'absorbance d'une solution de nigrosine à 20 mg.L^{-1} avant et après 27h d'exposition continue aux UV émis par le tube fluorescent. Aucune différence significative n'apparaît entre les spectres d'absorption. Cette grande stabilité temporelle de la nigrosine dans le domaine de l'UV permet une atténuation constante du flux lumineux, assurant ainsi un éclairage constant durant le processus d'oxydation photocatalytique.

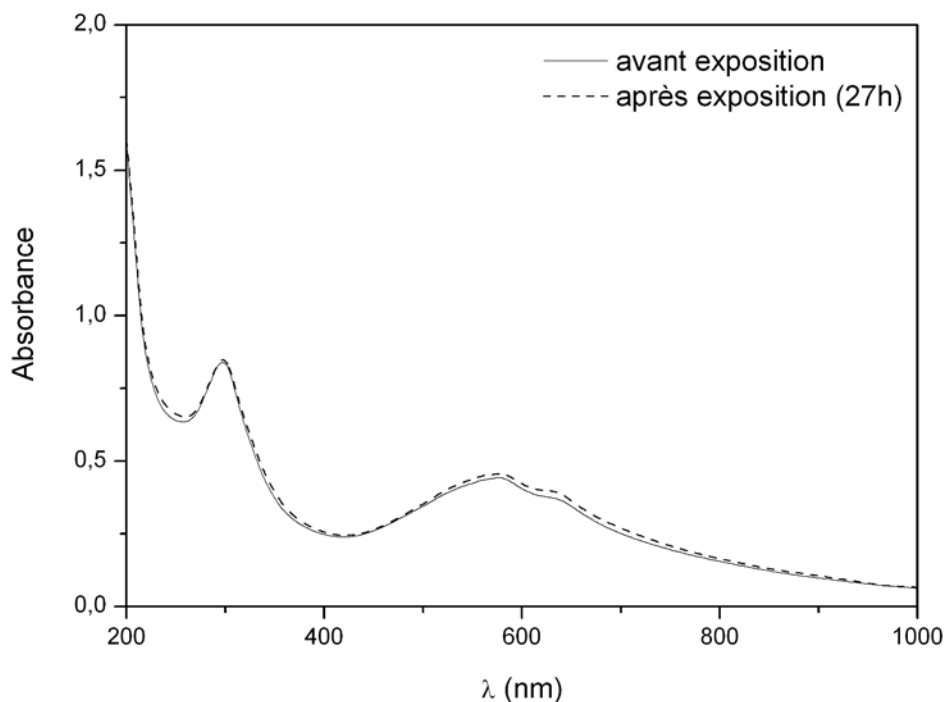


Fig. 8 : Spectre d'absorption de la nigrosine (20 mg.L^{-1}) avant et après exposition aux UV.

Par l'intermédiaire d'un spectrophotomètre, nous avons évalué la transmission de différentes concentrations en nigrosine. Les mesures de transmission ont été effectuées à 365 nm, principale raie d'émission des tubes fluorescents utilisés. La Fig. 9 montre l'évolution de la transmission du flux lumineux en fonction de la concentration massique en nigrosine. Connaissant la puissance de la lampe, il est alors possible d'en

déduire l'éclairement incident atteignant le photocatalyseur en fonction de la concentration massique de nigrosine. L'éclairement incident émis par le tube fluorescent a été vérifié par l'utilisation d'un radiomètre VLX-365 (Vilber Lourmat) muni d'un capteur sensible à 365 nm (Annexes II-2, II-3).

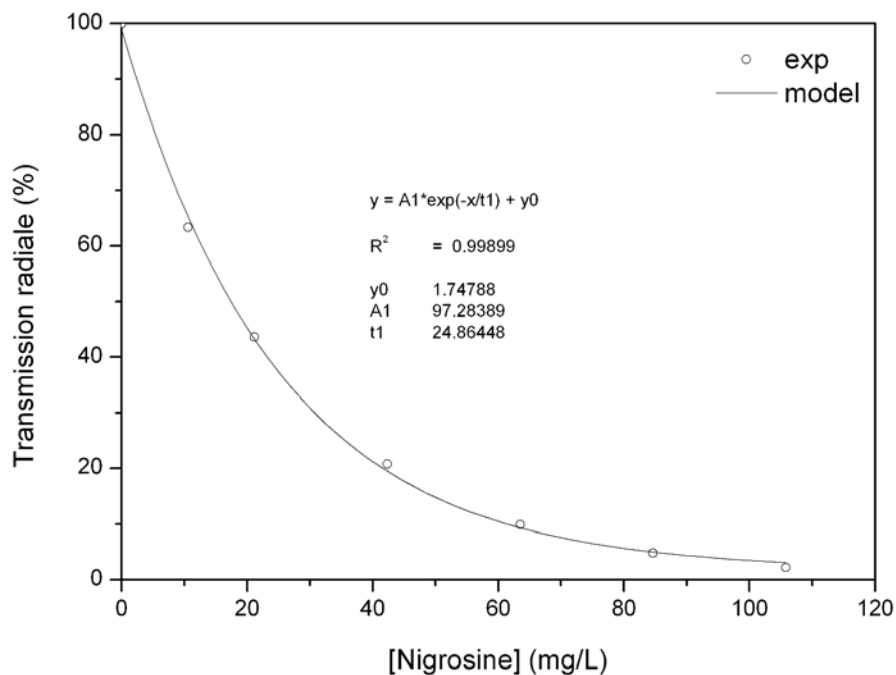


Fig. 9 : Evolution de la transmission lumineuse en fonction de la concentration massique de nigrosine (mesure à 365 nm).

C. Caractérisation des supports photocatalytiques

1. Support en fibres de verre Sintomat®

Un support en fibres de verre a été choisi pour fixer le dioxyde de titane. Selon le fabricant, cette fibre de verre non tissée de marque Sintomat® possède une masse spécifique de 300 g.m^{-2} de surface apparente et une masse volumique de $2,53 \text{ g.cm}^{-3}$.

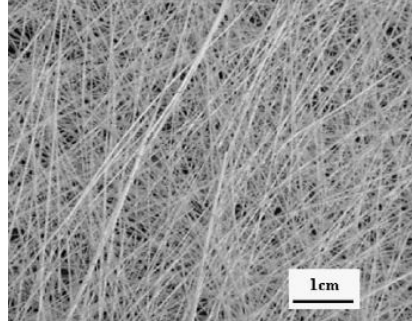


Fig. 10 : Photographie du support en fibres de verre Sintomat®.

D'après la Fig. 10, la structure des fibres et leurs agencements offrent à ce type de support l'avantage de provoquer des perturbations du flux gazeux chargé en polluant lors de son passage, limitant ainsi tous les phénomènes de limitation de transfert externe et/ou interne. De plus ces fibres offrent une grande surface de contact pour le catalyseur (TiO_2) lors de son dépôt offrant ainsi une plus grande réactivité lors du processus de dégradation photocatalytique.

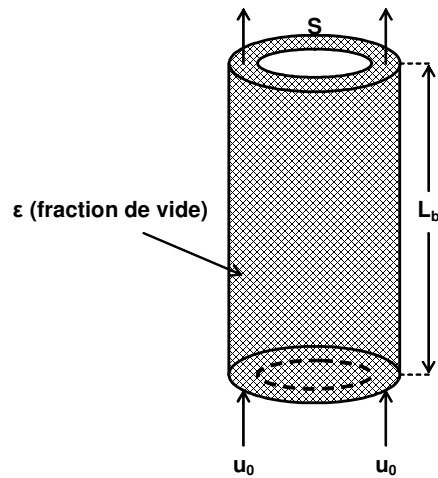


Fig. 11 : Schématisation du support en fibres de verre dans la structure annulaire.

- Fraction de vide (ϵ) offerte au fluide :

La fraction de vide (ϵ) offerte au fluide est déduite de la mesure de DTS. Pour le même débit volumique, ϵ peut être obtenu par le rapport entre les temps de séjour dans un volume donné, avec et sans fibres de verre. En effet, nous avons la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{\bar{t}_s}{\tau} \text{ avec } \bar{t}_s = \int_0^{\infty} t_s E(t_s) dt_s \text{ et } \tau = \frac{V_0}{Q_0} \quad (17)$$

Où V_0 et Q_0 représentent, respectivement, le volume du réacteur en fût vide et le débit volumique.

A partir des valeurs suivantes,

$$V_0 = 66,43 \text{ cm}^3$$

$$Q_0 = 70 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} = 1,167 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\tau = 56,92 \text{ s}$$

$$\bar{t}_s = 53,90 \text{ s}$$

On calcule $\varepsilon = \mathbf{0,947}$ soit un taux de remplissage des fibres de verre dans l'espace annulaire du réacteur ($\mathbf{1 - \varepsilon = 0,053}$).

- Volume occupé par les fibres de verre (V_f) dans le réacteur :

Les fibres de verre occupent 5,3% du volume du réacteur. Par conséquent, le volume occupé par les fibres est établi par la relation suivante :

$$V_f = (1 - \varepsilon)(SL_b) \quad (18)$$

Avec :

$$S = 2,66 \text{ cm}^2$$

$$L_b = 25 \text{ cm}$$

On obtient, $V_f = 3,52 \text{ cm}^3$.

- Masse de fibres de verre (m_f) dans le réacteur :

Précédemment, nous avons vu que les fibres de verre avaient un volume de $3,52 \text{ cm}^3$. Il est alors possible d'estimer la masse totale de ces fibres via leur masse volumique :

$$m_f = (1 - \varepsilon)(SL_b) \rho_f \text{ avec } \rho_f = 2,53 \text{ g.cm}^{-3} \quad (19)$$

Par conséquent, $m_f = 8,92 \text{ g}$.

- Estimation de l'aire spécifique a_s ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$) des fibres de verre :

L'aire spécifique a_s est définie comme le rapport entre la surface d'une fibre de verre sur le volume d'une fibre de verre ou comme le rapport entre la surface réelle des fibres sur le volume réel des fibres. Les fibres Sintomat[®] possèdent une section rectangulaire et elles ont les dimensions moyennes suivantes (Doucet *et al*, 2006) :

Longueur (a) : 5 cm

Largeur (b) : 292 μm

Epaisseur (c) : 38,5 μm

L'aire spécifique a_s ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$) pour une fibre est définie par :

$$a_s = \frac{S}{V} = \frac{2(ab + bc + ca)}{abc} \quad (20)$$

$$a_s = 58\,837 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$$

Il en résulte que pour $V_f = 3,52 \text{ cm}^3$, ces fibres de verre offrent une surface totale de $0,207 \text{ m}^2$ disponible pour le catalyseur.

- Protocole de dépôt du TiO₂ :

Un support en fibres de verre a été imprégné avec une suspension de dioxyde de titane Degussa® P25. TiO₂ Degussa® P25 est renommé pour sa forte capacité à minéraliser les polluants (Piscopo *et al*, 2001). Ce catalyseur possède une surface spécifique de 50 m²/g avec une composition cristalline de 70% anatase et 30% rutile. Le catalyseur a été déposé selon un protocole décrit dans une étude précédente (Hachem *et al*, 2001). TiO₂ Degussa P25 a été dispersé dans une suspension aqueuse en présence d'acide nitrique (pH 3) évitant la formation d'agrégats pendant l'agitation de la suspension. Le support en fibres de verre, préalablement découpé aux dimensions du réacteur annulaire, est plongé délicatement dans la suspension. Après complète évaporation de l'eau, le support est séché à 100°C pendant 1h, puis il est calciné à 475°C pendant 4h permettant une bonne adhérence entre le support et le catalyseur (Fig. 12).

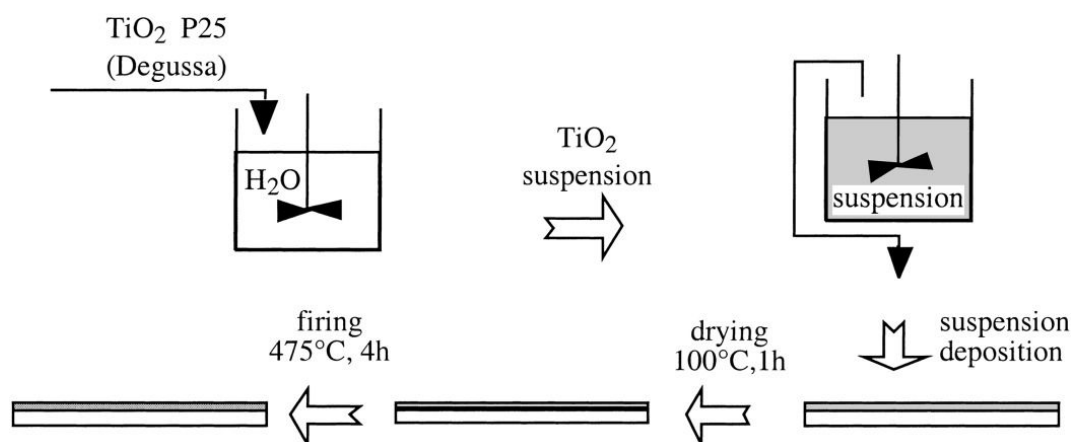


Fig. 12 : Protocole de dépôt du catalyseur (TiO₂ Degussa P25) sur le support.

Les caractéristiques des supports en fibres de verre utilisés pour la dégradation photocatalytique de la méthyléthylcétone (MEK), du 1-propanol, de l'acétone et de la triéthylamine (TEA) sont résumées dans le [Tab. II](#).

	$mTiO_2$ (mg)	$S_{apparente}$ (cm ²)	σ (mg/cm ²)
MEK	38	360	0,018
1-Propanol	38	360	0,018
Acétone	600	300	0,225
TEA	600	300	0,225

Tab. II : Caractéristiques des supports en fibres de verre pour l'étude des différents polluants.

Les fibres de verre ne sont pas de section circulaire mais rectangulaire de 300 μm \times 40 μm (Doucet *et al.*, 2006). Ces fibres sont orientées aléatoirement pour former un lit de fibres d'une épaisseur d'environ 1,8 mm. Cependant, ces fibres apparemment plates sont constituées de faisceaux de microfibrilles cylindriques avec un diamètre d'environ 15 μm , comme le montre la Fig. 13, sur lesquelles les cristaux de catalyseur sont fixés.

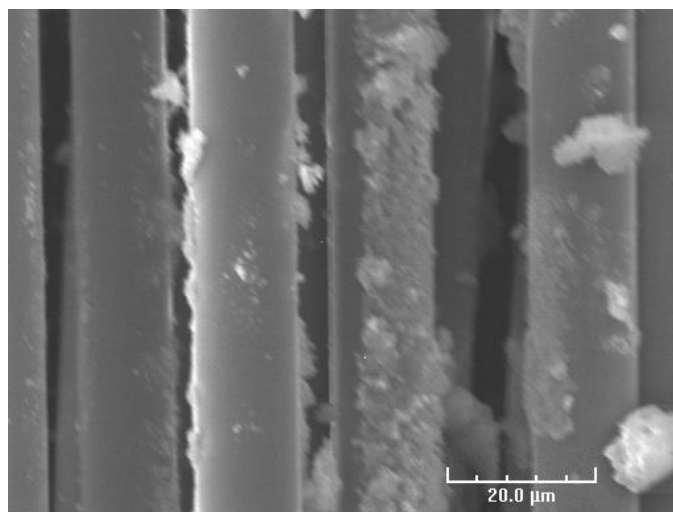


Fig. 13 : Agrégats de TiO_2 Degussa P25 sur les microfibrilles constituant une fibre de verre de section rectangulaire (Microscope Electronique à Balayage, \times 1500).

2. Support photocatalytique Ahlstrom®

Un support commercial, produit par Ahlström et constitué de fibres cellulosiques, a également été testé sur la dégradation photocatalytique de la MEK. Le Millennium PC 500, utilisé comme catalyseur pour ce support, possède les caractéristiques suivantes : phase cristalline, anatase $>$ 99% ; aire spécifique, 350–400 m^2/g ; taille moyenne des cristallites, 5–10 nm (Barka *et al.*, 2008). Le TiO_2 PC 500 est fixé sur les fibres

cellulosiques non-tissées par utilisation d'un liant inorganique tel que la silice ($18 \text{ g TiO}_2/\text{m}^2$, $20 \text{ g SiO}_2/\text{m}^2$; épaisseur = $254 \text{ }\mu\text{m}$). L'ajout de zéolithes ($2000 \text{ m}^2/\text{g}$) au système permet d'accroître les propriétés d'adsorption du support photocatalytique. Un microscope électronique à balayage (MEB) muni d'une sonde à rayons X permet de mettre en évidence la structure et la composition de surface des fibres cellulosiques (Fig. 14). La détection de silicium (Si) et de quelques traces d'aluminium (Al) à la surface des fibres cellulosiques peut s'expliquer par la présence de silice (SiO_2) et de zéolithes. Les zéolites sont des polymères inorganiques cristallins structurellement complexes, basés sur une suite indéfinie tridimensionnelle de structures quadri-connectées de AlO_4 et de SiO_4 tétraédriques, liées entre elles par un échange d'ions oxygène (oxyde). La détection de carbone (C) peut provenir des fibres cellulosiques en elles-mêmes.

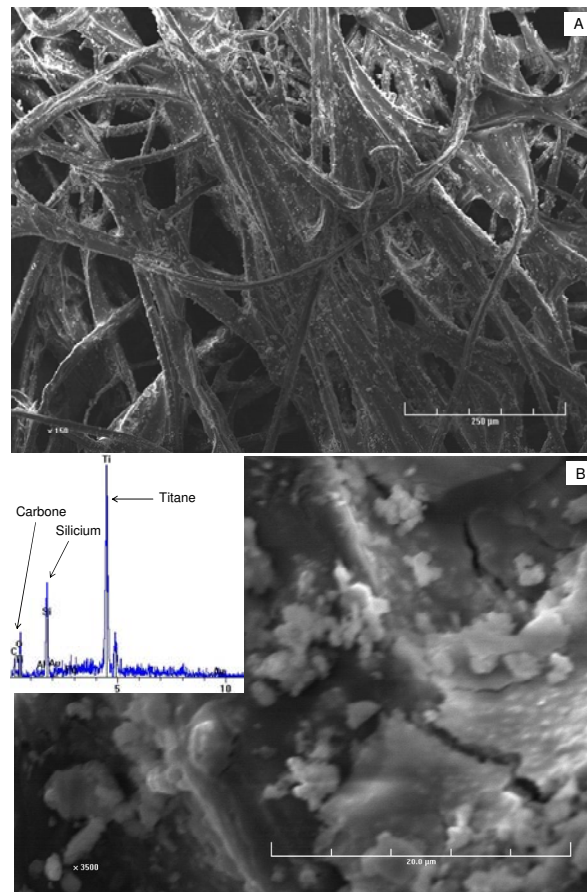


Fig. 14 : Vues au microscope électronique à balayage des fibres cellulosiques : (A) $\times 150$ et (B) $\times 3500$.

D. Caractérisation du réacteur annulaire

1. Régime d'écoulement : Nombre de Reynolds

Lors de l'écoulement d'un fluide dans une conduite cylindrique, on peut mettre en évidence différents régimes d'écoulement :

- Le *régime laminaire* caractérisé par un écoulement en filets parallèles sans aucune interpénétration ;
- Le *régime de transition* ou intermédiaire caractérisé par un certain mélangeage des filets dû à des tourbillons locaux d'autant plus nombreux que le débit est élevé ;
- Le *régime turbulent* caractérisé par de très nombreux tourbillons qui mélangent les filets de fluide.

Le paramètre permettant de déterminer la nature du régime d'écoulement est un nombre adimensionnel appelé *Nombre de Reynolds* Re (Lieto, 2004) :

$$Re = \frac{\rho \cdot u_m \cdot d_h}{\eta} \quad (21)$$

Où ρ représente la masse volumique du fluide (kg.m^{-3}) ; u_m , la vitesse moyenne du fluide (m.s^{-1}) ; d_h , le diamètre hydraulique de la conduite (m) ; η , la viscosité dynamique du fluide ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

Il faut tenir compte du taux de vide (ε) engendré par l'enchevêtrement des fibres de verre au sein de l'espace annulaire; par conséquent, le diamètre hydraulique (d_h) et la vitesse moyenne (u_m) sont de la forme :

$$d_h = 4 \cdot \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)a_s} \quad (22)$$

$$u_m = \frac{u_0}{\varepsilon} \quad (23)$$

$$u_0 = \frac{Q_v}{\Omega} = \frac{4 \cdot Q_v}{\pi \left[(Dg_e - 2 \times 1,6)^2 - Dm_e^2 \right]} \quad (24)$$

Où a_s représente la surface spécifique des fibres de verre ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) ; u_0 , la vitesse en fût vide ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) ; Q_v , le débit volumique ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) ; Ω , la section de l'espace inter-annulaire (m^2) ; Dg_e , le diamètre de la grande enveloppe (m) ; Dm_e , le diamètre de la moyenne enveloppe (m). Après simplification, le *Nombre de Reynolds* Re s'exprime alors de la manière suivante :

$$Re = \frac{16 \cdot Q_v \cdot \rho}{\pi \left[(Dg_e - 2 \times 1,6 \cdot 10^{-3})^2 - Dm_e^2 \right] \cdot \eta \cdot (1 - \varepsilon) a_s} \quad (25)$$

Le mélange gazeux est assimilé à de l'air car la concentration en polluant est de l'ordre du ppm et le taux d'humidité dépasse rarement les 10%. La majorité des expériences a été réalisée avec un débit volumique Q_v de $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ($5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et la température au sein de l'espace inter-annulaire est de 30°C . La viscosité dynamique η de l'air pour une température donnée à la pression atmosphérique est donnée par la loi de Sutherland avec 2% de précision :

$$\eta = 1,458 \times 10^{-6} \times \frac{T^{3/2}}{110,4 + T} \quad \text{avec } 170 < T < 1900K \quad (26)$$

Pour une température de 30°C et un débit volumique de $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ sous pression atmosphérique, la valeur du *Nombre de Reynolds* Re est la suivante :

$$\rho = 1,163 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\eta = 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (Pa} \cdot \text{s ou Poiseuille)}$$

$$\varepsilon = 0,947$$

$$a_s = 58\,837 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\mathbf{Re = 1,51}$$

Dans le cas d'un *milieu poreux*, le régime est laminaire si $Re < 1$, intermédiaire si $1 < Re < 100$ et turbulent si $Re > 100$. La faible valeur déduite précédemment du Nombre de Reynolds permet d'affirmer que le régime d'écoulement au sein du réacteur est plutôt laminaire c'est-à-dire que l'écoulement est caractérisé par des filets parallèles sans aucune interpénétration. Cependant, l'enchevêtrement des fibres de verre pourrait instaurer un certain « mélangeage » au niveau de l'espace inter-annulaire prévenant ainsi les phénomènes de limitation de transfert.

2. Distribution du temps de séjour (DTS)

a) Hypothèses et définition

Les hypothèses restrictives suivantes s'appliquent pour des fluides incompressibles en écoulement permanent (Villermaux, 1993) :

- 1) le système étudié est un volume délimité par une surface fermée et possédant une entrée et une sortie à l'exclusion de toute fuite ;
- 2) le fluide qui traverse le réacteur est en régime d'écoulement permanent ;
- 3) l'écoulement à l'entrée et à la sortie se fait par convection forcée sans mélange en retour ni diffusion ;
- 4) l'expérience doit être reproductible, c'est-à-dire que le milieu ne se modifie pas au cours du temps.

Une quantité n_0 de traceur est injectée à l'entrée du réacteur au temps $t_s = 0$ sous forme d'un Dirac et son devenir est suivi à l'aide d'un détecteur linéaire en sortie : on observe une variation de la concentration du traceur au cours du temps $C(t_s)$. La fraction du débit qui sort entre le temps t_s et $t_s + dt_s$ (Fig. 15) contient les molécules de traceur qui ont séjourné un temps t_s dans le milieu. La courbe $C(t_s)$ est donc une représentation de la Distribution des Temps de Séjour (DTS).

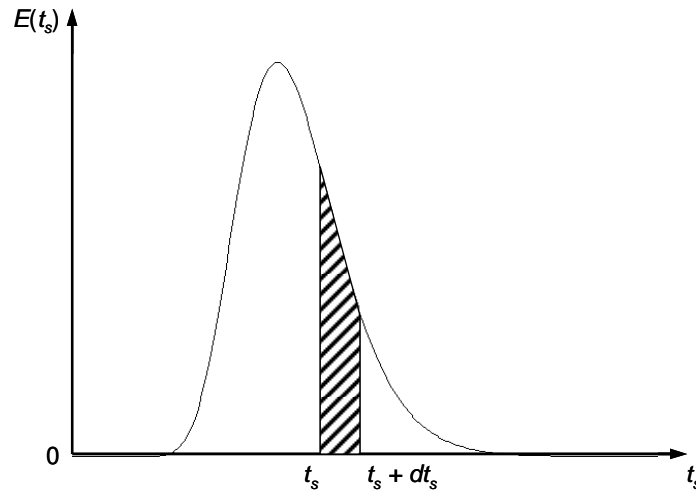


Fig. 15 : Distribution des temps de séjour.

Si la courbe $C(t_s)$ est normée par la surface qu'elle délimite, on obtient ainsi la distribution des temps de séjour $E(t_s)$. Les relations ci-dessous sont ainsi obtenues (Villiermaux, 1993) :

$$E(t_s) = \frac{C(t_s)}{\int_0^{\infty} C(t_s) dt_s} \quad \text{et} \quad \int_0^{\infty} E(t_s) dt_s = 1 \quad (27)$$

b) Propriétés de la DTS : les moments

Toute l'information contenue dans la courbe $C(t_s)$ n'est pas toujours nécessaire. Celle-ci peut être décrite par certaines de ses caractéristiques, appelées moments et qui permettent d'atteindre, à l'exclusion de toute modélisation, des grandeurs telles que la valeur moyenne de la distribution, sa dispersion etc. Le moment d'ordre n autour de l'origine est défini par :

$$\mu^n = \int_0^{\infty} t_s^n \cdot E(t_s) dt_s \quad (28)$$

Le moment d'ordre zéro : $\mu_0 = \int_0^{\infty} E(t_s) dt_s = 1$ (29)

Le moment d'ordre 1 : $\mu_1 = \int_0^{\infty} t_s E(t_s) dt_s = \bar{t}_s$ (30)

Où \bar{t}_s est le temps de séjour moyen. On définit également le moment centré, ou moment autour de la moyenne, par :

$$\mu'_n = \int_0^{\infty} (t_s - \mu_1)^n E(t_s) dt_s \quad (31)$$

Par exemple, la variance, σ^2 , de la distribution est définie par : $\mu'_2 = \sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2$.

c) Distribution des temps de séjour dans les réacteurs idéaux

Un « *réacteur piston* » se comporte comme un retard pur. Toutes les molécules ont le même temps de séjour $\bar{t}_s = \tau = V_R / Q$. La DTS est un pic très étroit situé au temps τ selon $E(t_s) = \delta(t_s - \tau)$ (Fig. 16). Dans un « *réacteur parfaitement agité* », le traceur se répartit instantanément dans toute la masse, puis il est graduellement élué suivant une

décroissance exponentielle (Fig. 16) : $E(t_s) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t_s}{\tau}\right)$.

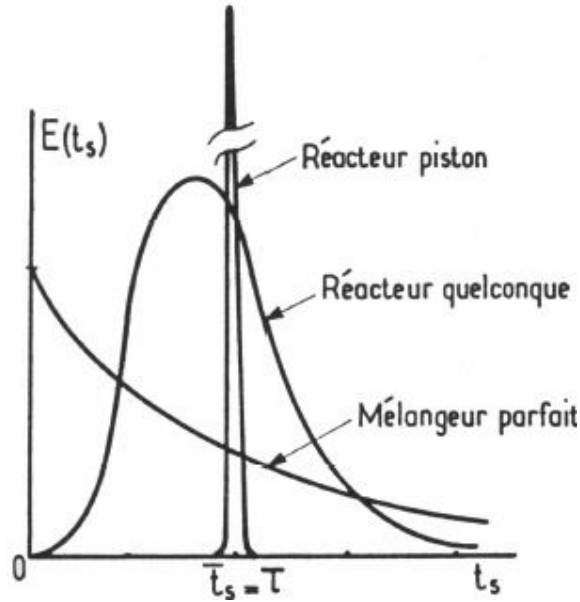


Fig. 16 : DTS dans les réacteurs idéaux : réponse à une injection-impulsion (Villermaux, 1993).

d) Détermination expérimentale de la DTS au moyen d'un traceur

La méthode du traceur pour déterminer la DTS consiste à associer aux molécules du fluide une proportion de molécules discernables des autres molécules par un détecteur, mais possédant les mêmes propriétés d'écoulement ; en particulier le traceur ne doit pas subir d'interaction avec le milieu. Le choix final du traceur sera toujours un compromis imposé par la double exigence de différencier le traceur du fluide pour pouvoir faire une mesure, et de trouver une molécule suffisamment semblable pour que son comportement hydrodynamique soit identique à celui du fluide. La technique consiste à réaliser une perturbation de concentrations sur les molécules marquées à l'entrée du système (injection) et à suivre les variations de la concentration en sortie (courbe de restitution ou d'élu­tion). Une injection-impulsion permet d'obtenir directement la fonction $E(t_s)$ en injectant le traceur instantanément à l'entrée du système, c'est-à-dire en imposant un signal impulsion (Dirac) au système. Expérimentalement, on réalise un tel signal de concentration en injectant une quantité n_0 de traceur pendant un temps bref, très inférieur au temps de séjour. Cette injection doit se faire sans perturber l'écoulement. En particulier, le traceur ne doit pas être injecté à trop forte concentration

pour éviter la formation de courants de convection naturelle transitoires résultant d'un écart de densité entre le traceur et le fluide.

Le photoréacteur annulaire mesure 25 cm de long (L) et possède une section Ω de $2,66 \text{ cm}^2$ avec un volume de $66,4 \text{ cm}^3$ soit un temps de séjour proche de la minute. Un chromatographe muni d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD) a été utilisé pour la détermination expérimentale de la DTS du photoréacteur (Fig. 17). La colonne chromatographique a été substituée par le réacteur annulaire muni du support photocatalytique. La sortie du réacteur était directement reliée au TCD permettant ainsi la mesure de conductivité thermique entre le gaz vecteur (N_2) et le gaz traceur (H_2). Pour plus de sensibilité, il faut veiller à ce que les deux gaz possèdent une conductivité très différente à la température du détecteur. La température du détecteur était fixée à 50°C . Un septum positionné juste en dessous de l'entrée du réacteur permet d'injecter le gaz traceur ($t_s = 0 \text{ s}$) à l'aide d'une seringue « gaz » de $250 \mu\text{L}$. Les mesures ont été effectuées à un débit de gaz fixé entre $70 - 140 \text{ mL/min}$; débits maximaux que pouvaient délivrer les chromatographes. Des DTS ont été réalisées à chaque utilisation de nouveau support photocatalytique : fibres de verre ($0,018 \text{ mg/cm}^2 \rightarrow 70 \text{ mL/min}$ et $0,225 \text{ mg/cm}^2 \rightarrow 140 \text{ mL/min}$) et support Ahlström (70 mL/min). L'injection du traceur (H_2) a été suivi au cours du temps par l'utilisation du TCD donnant une valeur mesurable $y(t_s)$. La distribution du temps de séjour $E(t_s)$ expérimentale du réacteur annulaire est alors définie par la relation suivante :

$$E(t_s) = \frac{C(t_s)}{\int_0^\infty C(t_s) dt_s} \cong \frac{y(t_s)}{\sum_0^n y(t_s) \Delta t_s} \quad (32)$$

Où $y(t_s)$ est une grandeur mesurable, proportionnelle à $C(t_s)$, Δt_s l'intervalle de temps entre chaque mesure et n le nombre de mesures effectuées.

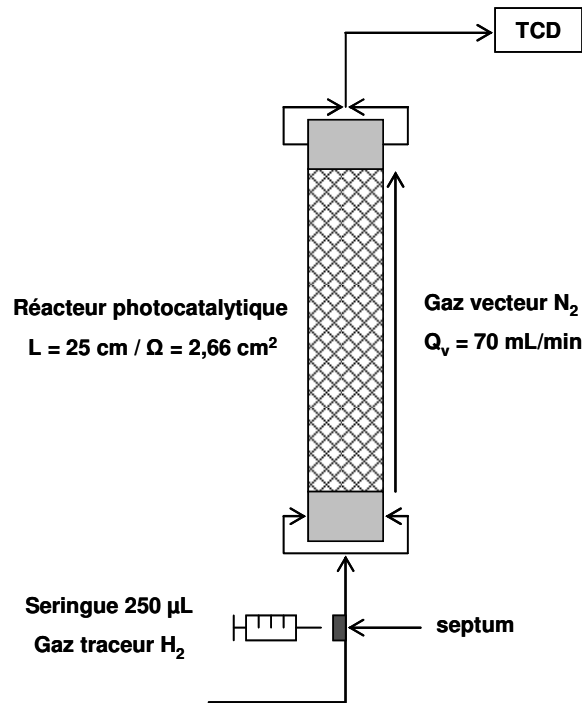


Fig. 17 : Description schématique du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de DTS.

e) Modèle des mélangeurs en cascade

La cascade de réacteurs agités permet de réaliser la transition entre les performances du réacteur agité unique et celles du réacteur piston. On peut tenter de représenter l'écoulement du fluide dans un réacteur réel en assimilant celui-ci à une cascade de J réacteurs agités en série de même volume total (V/J) (Fig. 18).

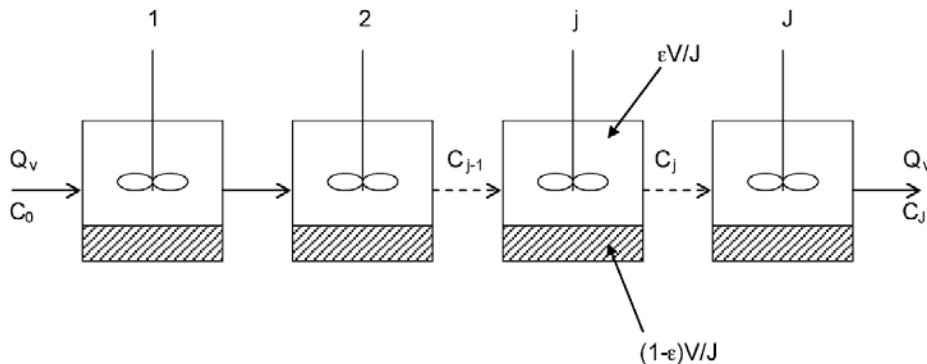


Fig. 18 : Modèle des mélangeurs en cascade (Villermaux, 1993).

Chaque mélangeur contient la même proportion de phase mobile et de phase stationnaire que l'ensemble du réacteur. Dans chaque mélangeur, les compositions sont uniformes et égales, pour la phase mobile, aux compositions de sortie. Le bilan de matière dans le mélangeur j pour un polluant, qui n'interagit pas avec la phase stationnaire, s'écrit de la manière suivante :

$$C_j = C_{j-1} - \varepsilon \frac{V}{JQ_v} \cdot r_j \quad (33)$$

Où Q_v représente le débit volumique au sein du réacteur, V le volume total du réacteur, ε le taux de vide offert au fluide gazeux, J le nombre total de mélangeurs, C_{j-1} la concentration du polluant à l'entrée du mélangeur « j », C_j la concentration du polluant à la sortie du mélangeur « j » et r_j la vitesse de dégradation du polluant au sein du mélangeur j . Dans le cas du modèle des mélangeurs en cascade, la DTS ressemblant à une distribution de Poisson s'exprime de la manière suivante (Villermoux, 1993) :

$$E(t_s) = \left(\frac{J}{t_s}\right)^J \frac{t_s^{J-1} \exp(-J t_s / \bar{t}_s)}{(J-1)!} \quad \text{et} \quad \bar{t}_s = \int_0^{\infty} t_s E(t_s) dt_s \cong \sum_0^n t_s E(t_s) \Delta t_s \quad (34)$$

Où $E(t_s)$ représente la distribution du temps de séjour, t_s le temps, \bar{t}_s le temps de séjour moyen, Δt_s l'intervalle de temps entre chaque mesure et n le nombre de mesures effectuées. Si $J = 1$, le réacteur est assimilé au réacteur agité continu unique. Lorsque $J \rightarrow \infty$, on se rapproche de l'écoulement piston et les courbes de DTS sont voisines de gaussiennes symétriques. D'après la Fig. 19, le modèle des mélangeurs en cascade semble parfaitement adapté pour représenter les distributions du temps de séjour pour les différents supports photocatalytiques utilisés (fibres de verre et support Ahlström). Les différences de DTS entre les supports photocatalytiques testés s'expliquent par leur différence de morphologie (disposition des fibres, surface du support, volume occupé dans le réacteur...), la quantité de catalyseur déposé et le débit utilisé (temps de passage différents). Dans cette étude, nous avons considéré J indépendant du débit volumique. Le système utilisé pour les mesures de DTS ne peut générer que des débits volumiques compris entre 70 – 140 mL/min. Notons que la structure des fibres et leur agencement

provoquant de multiples cisaillements du profil gazeux offre à ce type de support l'avantage de provoquer une grande perturbation lors du passage forcé du fluide à travers les fibres de verre. Le support photocatalytique « Ahlström » ayant une épaisseur moins importante que les supports en fibres de verre induit comme le montre la Fig. 19 un temps de séjour moyen plus important dû à une proportion de vide (ε) disponible au fluide plus importante. Le Tab. III rassemble les valeurs de J obtenus pour les différents supports photocatalytiques.

Supports photocatalytiques	J
Fibres de verre (0,018 mg/cm ²)	18
Fibres de verre (0,225 mg/cm ²)	26
Support Ahlström	14

Tab. III : Nombre total de mélangeurs (J) pour les différents supports photocatalytiques testés.

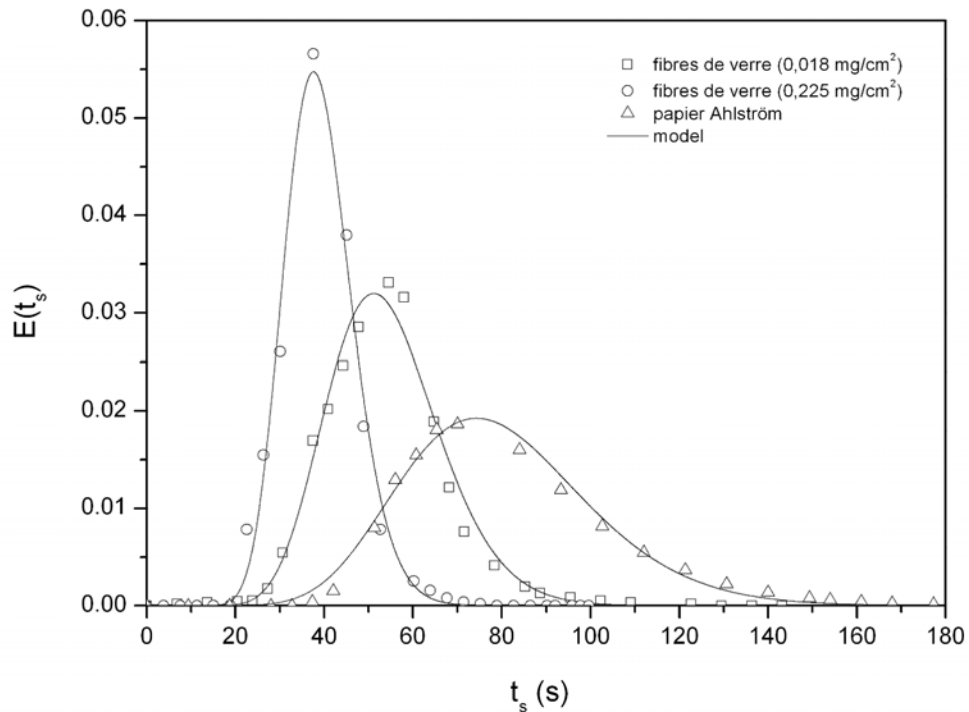


Fig. 19 : DTS obtenues pour les différents supports photocatalytiques utilisés.

La cascade de réacteurs agités permet de réaliser la transition entre les performances du réacteur agité unique ($J = 1$) et celles du réacteur piston ($J \rightarrow \infty$). Dans la pratique, on considère le réacteur comme « piston » si $J > 10$. Dans le Chapitre III, l'oxydation

photocatalytique de la méthyléthylcétone (MEK) a été dégradée en présence du support Ahlström et deux constantes (k_{deg}, K_{LH}) ont pu être déterminées. Concernant ce support, aucune différence significative persiste lorsque $10 < J < 100$ avec les constantes spécifiées dans le Chapitre III pour $J = 14$ ($k_{deg} = 2,95 \text{ mg/min/L}$; $K_{LH} = 6,44 \text{ L/mg}$) (Fig. 20). On observe Fig. 20 que, pour $J \geq 10$, la valeur de J a très peu d'influence sur la conversion et le réacteur peut être assimilé à un réacteur piston, en accord avec nos points expérimentaux. Dans le cas d'un réacteur parfaitement agité ($J = 1$), la conversion obtenue est sensiblement différente de celle du réacteur piston. Notons que pour un réacteur piston (réacteur intégral), le bilan de matière au sein du réacteur peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$\frac{1}{k_{deg} K_{LH}} \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) + \frac{1}{k_{deg}} (C_0 X) = \varepsilon \frac{V}{Q_v} \quad (35)$$

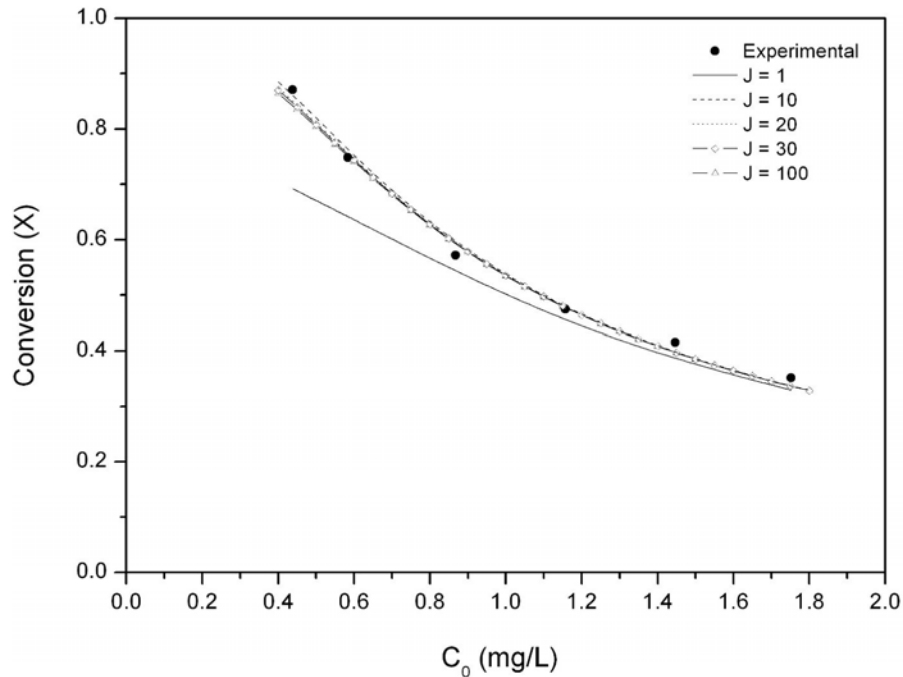


Fig. 20 : Influence du nombre de mélangeurs en cascade (J) sur la courbe de conversion relative à l'oxydation photocatalytique de la méthyléthylcétone (MEK).

3. Détermination expérimentale de la vitesse en réacteur piston fonctionnant en régime permanent

Seules les vitesses de consommation des réactifs ou de formation des produits sont mesurables. Considérant le cas simple où le débit volumique ne change pas dans le réacteur ($Q_e = Q_s$). En absence de stœchiométries connues, on a pour un constituant A_j :

- Vitesse de consommation d'un réactif : $r'_{j(v)} = - \left(\frac{d[A_j]}{d(\varepsilon \cdot \tau)} \right)_{V'}$ (36)

- Vitesse de formation d'un produit : $r_{j(v)} = \left(\frac{d[A_j]}{d(\varepsilon \cdot \tau)} \right)_{V'}$ (37)

Comme pour un réacteur fermé à volume constant, il est nécessaire de tracer une courbe : *concentration = f(temps)* pour accéder à la vitesse, le temps étant ici le temps de passage $\tau = V/Q_e$. Si le réacteur est rempli d'un garnissage, il convient de prendre en considération le taux de vide (ε) disponible au fluide gazeux, dans ce cas, le temps de passage $\varepsilon V/Q_e$ (Fig. 21).

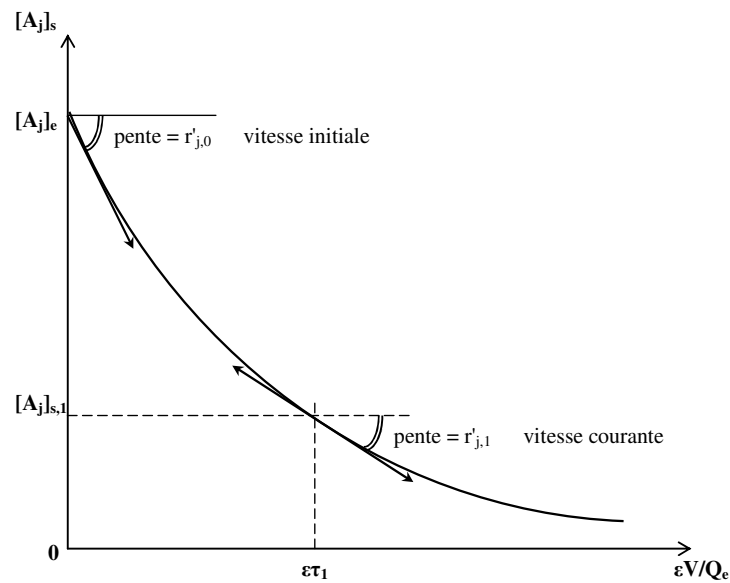


Fig. 21 : Détermination des vitesses courante et initiale de consommation d'un réactif A_j (cas où $Q_e = Q_s$).

La courbe est obtenue en faisant une série d'expériences correspondant à différentes valeurs de $\varepsilon V/Q_e$. Pour chaque valeur de $\varepsilon V/Q_e$, on attend le régime permanent et on mesure $[A_{j,s}]$ en sortie de réacteur, toutes les expériences étant faites en maintenant les concentrations d'entrée de tous les réactifs constantes. Pour un temps $\varepsilon V/Q_e$ donnée, la vitesse courante est donnée par la pente de la tangente à la courbe en ce point. La variation de $\varepsilon V/Q_e$ peut se faire de deux manières différentes (Scacchi *et al*, 1996) :

- Le débit volumique Q_e est maintenu constant pour toute la série d'expériences et le volume du réacteur est modifié ;
- Le débit volumique Q_e est modifié d'une expérience à l'autre mais le volume du réacteur reste constant, ce qui est notre cas.

III. Analyse du mélange gazeux

A. Dispositif d'échantillonnage

Le système d'échantillonnage permet de prélever le gaz en entrée (Fig. 22) ou en sortie de réacteur (Fig. 23).

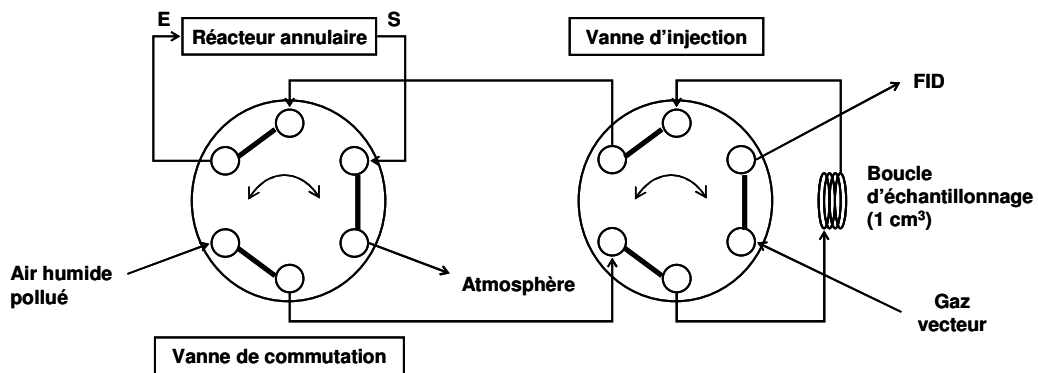


Fig. 22 : Vanne de commutation : entrée du réacteur ; Vanne d'injection : remplissage de la boucle d'échantillonnage.

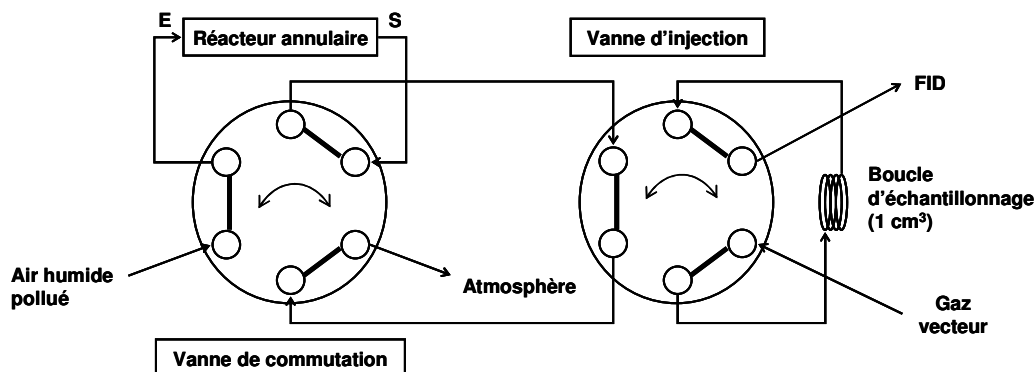


Fig. 23 : Vanne de commutation : sortie du réacteur ; Vanne d'injection : envoi de l'échantillon sur la colonne chromatographique et détecteur (FID).

La vanne d'injection est équipée d'une boucle d'échantillonnage de 1 cm^3 . La vanne de commutation permet de prélever le gaz en entrée (E) ou en sortie de réacteur (S) et de l'envoyer sur la boucle d'échantillonnage. Lorsque la vanne d'injection est en mode « load », l'effluent gazeux balaye toute la boucle avant l'injection vers le système chromatographique de séparation. Lorsque la vanne d'injection est en mode « inject », le gaz vecteur balaye la boucle d'échantillonnage et envoie l'effluent gazeux sur la colonne chromatographique. Il est ainsi possible de mesurer avec le minimum de perturbation la composition du mélange gazeux en entrée ou en sortie de réacteur.

B. Conditions chromatographiques en phase gazeuse

L'analyse des COVs a été effectuée à l'aide d'un chromatographe Hewlett Packard 5890 Series II.

1. Méthyléthylcétone (MEK) et 1-propanol

- Colonne chromatographique : Porapak Q – nickel ($1 \text{ m} \times 1/8''$) ;
- Gaz vecteur : N_2/H_2 ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}/10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Ici, H_2 est employé en raison de l'utilisation d'un méthaniseur ;
- Température du four : 180°C ;
- Détecteur : détecteur à ionisation de flamme (FID) ;

- Température du détecteur : 250°C ;
- Alimentation de la flamme : Air/H₂ (300 mL.min⁻¹/60 mL.min⁻¹) ;
- Volume injecté : 1 cm³.

2. Acétone

- Colonne chromatographique : Porapak Q – nickel (1 m × 1/8") ;
- Gaz vecteur : N₂ (21 mL.min⁻¹) ;
- Température du four : 180°C ;
- Détecteur : détecteur à ionisation de flamme (FID) ;
- Température du détecteur : 250°C ;
- Alimentation de la flamme : Air/H₂ (276 mL.min⁻¹/38 mL.min⁻¹) ;
- Volume injecté : 1 cm³.

3. Triéthylamine (TEA)

- Colonne chromatographique : 4% CW-20M 0,80% KOH
Carbopack BHT (60/80 mesh) – nickel (1 m × 1/8")
- Gaz vecteur : N₂ (21 mL.min⁻¹) ;
- Température du four : 200°C ;
- Détecteur : détecteur à ionisation de flamme (FID) ;
- Température du détecteur : 250°C ;
- Alimentation de la flamme : Air/H₂ (276 mL.min⁻¹/38 mL.min⁻¹) ;
- Volume injecté : 1 cm³.

C. Etalonnage du système chromatographique

L'aire des pics délivrés par l'intégrateur (logiciel Borwin[®]) est proportionnelle à la concentration de polluant dans la boucle d'échantillonnage. Le taux de conversion (X) du polluant peut être obtenu directement par différence de l'aire des pics entre l'entrée et la sortie du réacteur selon la relation suivante :

$$X = 1 - \frac{C_s}{C_0} = 1 - \frac{A_s}{A_0} \quad (38)$$

Où C_0 représente la concentration en entrée de réacteur, C_s la concentration en sortie de réacteur, A_0 l'aire du pic en entrée de réacteur et A_s l'aire du pic en sortie de réacteur. En déduisant le taux de conversion du polluant par simple mesure d'aire des pics, il peut être omis de faire l'étalonnage du chromatographe pour un polluant. Cependant, un étalonnage du système chromatographique permet de vérifier la linéarité du détecteur et la compatibilité de la phase stationnaire de la colonne avec le polluant (Fig. 24). L'étalonnage de la triéthylamine (TEA) a mis en évidence l'incompatibilité de la phase stationnaire Porapak Q avec ce polluant. Une colonne chromatographique plus spécifique aux amines a été choisie: 4% CW-20M 0,80% KOH/Carbopack BHT (60/80 mesh) – nickel (1 m × 1/8").

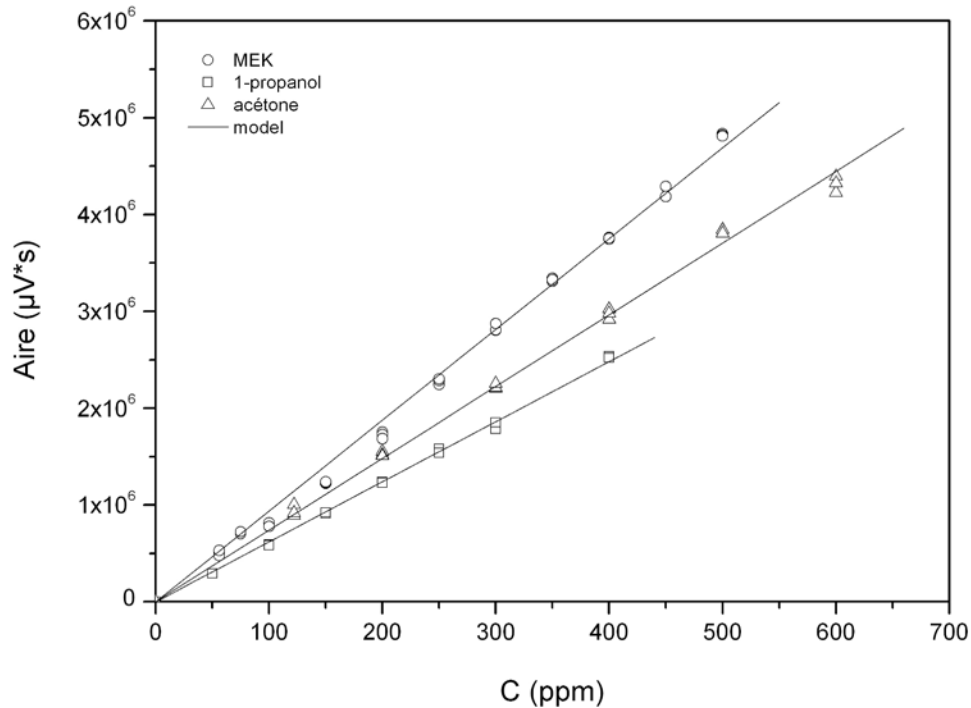


Fig. 24 : Courbes d'étalonnage spécifiques aux différents polluants étudiés.

Un système de dosage des CO_x (CO_2 , CO) est primordial pour suivre la minéralisation du polluant. Dans notre cas, le GC/FID mis à notre disposition n'est pas équipé d'un moyen de détection des CO_x suffisamment adapté pour une détection et une

quantification correctes du monoxyde et du dioxyde de carbone. Un système de vannes d'injection et de séparation des constituants gazeux plus complexe devrait être employé pour une quantification fiable des CO_x. Par exemple d'autres colonnes analytiques devraient être incluses au procédé de méthanisation pour permettre une séparation du polluant, des sous-produits éventuels, de l'humidité et des CO_x afin de ne pas endommager le catalyseur (Ni) du méthaniseur. Dans notre cas, le GC/FID est équipé d'un méthaniseur « fait maison » permettant uniquement la détection de CO₂. Des tests ont été effectués sur la détection des CO_x mais nous avons été confrontés à deux problèmes majeurs : (1) séparation inefficace du CO (confondu avec le pic d'injection) et (2) saturation du COV sur la colonne analytique à faible température (30°C). Ces inconvénients ne permettent pas une quantification fiable des CO_x. Notons que la même colonne analytique (Porapak Q) a été utilisée pour la séparation du COV, des sous-produits de la dégradation et des CO_x. Le méthaniseur « artisanal » a été utilisé uniquement pour mettre en évidence la bonne régénération du photocatalyseur lors d'une désactivation de celui-ci par des intermédiaires récalcitrants ; c'est-à-dire lorsque la source en COV est stoppée. D'autres moyens analytiques devront être mis en place pour assurer une quantification fiable des CO_x tels que des analyseurs infrarouges, des capteurs électrochimiques ou encore un méthaniseur couplé à un GC/FID plus adapté.

IV. Répétabilité de la mesure

Les conditions de répétabilité caractérisent la plus petite dispersion possible des mesures puisque toutes les modalités de réalisation sont constantes (Feinberg, 2001). La répétabilité est exprimée par le Coefficient de Variation (CV) concernant les trois injections gazeuses de chaque concentration :

$$CV (\%) = \frac{\sigma}{\mu} \times 100 \quad (39)$$

Où μ représente la moyenne des aires mesurées et σ l'écart-type. D'après le Tab. IV, nous observons un coefficient de variation (CV) de l'ordre de 4% pour les faibles concentrations (< 56 ppm) et seulement d'environ 0,2% pour les plus fortes

concentrations (> 400 ppm). La répétabilité des mesures semble relativement satisfaisante malgré une plus grande fluctuation pour les plus faibles concentrations.

Injections	Aire ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)			
	56 ppm	100 ppm	200 ppm	400 ppm
1	513061	810261	1751804	3762690
2	477526	816773	1727747	3745801
3	530348	780273	1684508	3754872
μ ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	506978	802436	1721353	3754455
σ ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	21989	15895	27843	6901
CV (%)	4,34	1,98	1,62	0,18

Tab. IV : Répétabilité des mesures concernant le système d'échantillonnage utilisé pour les tests photocatalytiques.

V. Conditions de fonctionnement de l'unité photocatalytique

Les paramètres expérimentaux, que l'on peut faire varier, sont la concentration initiale (C_0) à l'entrée du réacteur, la température au sein du réacteur (T_R), l'humidité relative (HR) et le débit volumique total (Q°). Pour imposer différentes contraintes expérimentales, il suffit de modifier les paramètres suivants :

- le débit d'air sec Q°_1 dans la veine de dilution ;
- le débit d'air sec Q°_2 dans la veine du saturateur du polluant ;
- le débit d'air sec Q°_3 dans la veine du saturateur de l'eau ;
- la température des bains réfrigérants pour l'eau ($T_{\text{abs}}^{\text{H}_2\text{O}}$) et le polluant ($T_{\text{abs}}^{\text{COV}}$) ;
- la température du bain thermostaté permettant la régulation de la température au sein du réacteur (T_R).

Pour imposer un point de fonctionnement à l'entrée du réacteur, un programme Excel a été créé afin d'optimiser les paramètres modifiables pouvant répondre à nos contraintes. Pour une température de bain fixée, ce programme génère les débits adéquats (Q°_1 , Q°_2 et Q°_3) à imposer au sein de l'unité. Il tient aussi en compte de la dilation des gaz selon la température et la pression au sein du réacteur. Par exemple pour générer une

concentration en acétone égale à 500 ppm, il faut imposer un débit d'air sec de 217 mL.min⁻¹ dans la veine de dilution, un débit d'air sec de 3,89 mL.min⁻¹ dans la veine du saturateur du polluant (acétone) et un débit d'air sec de 73,9 mL.min⁻¹ dans la veine du saturateur de l'eau. Ces différents débits optimisés tiennent compte des contraintes imposées préalablement comme la température du réacteur ($T_R = 30^\circ\text{C}$), la pression totale ($P_T = 1.01$ bar), le débit volumique total ($Q^\circ = 300$ mL.min⁻¹), l'humidité relative (HR = 10%) et la température des bains thermostatés ($T_{\text{abs}}^{\text{COV}} = -16^\circ\text{C}$, $T_{\text{abs}}^{\text{H}_2\text{O}} = 16^\circ\text{C}$) (Fig. 25).

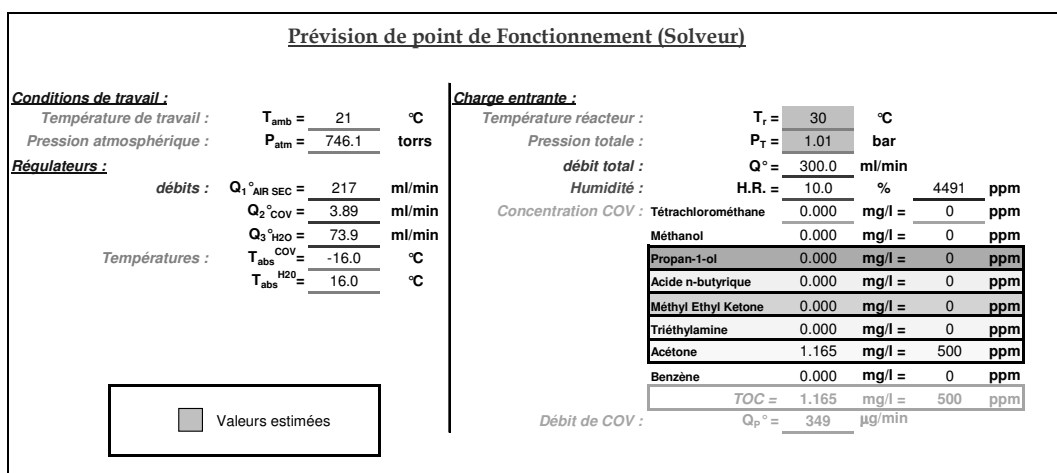


Fig. 25 : Exemple de fonctionnement du programme de calcul pour la génération d'effluents gazeux.

Compte tenu des différents débits utilisés (air, polluant, eau), de la longueur des tubes et des différents volumes morts de l'unité, une période de stabilisation est nécessaire lors de l'obtention du régime permanent. Selon les opérations effectuées (changement de polluant, purge des gaz, régénération du catalyseur), une période plus ou moins longue de stabilisation doit être instaurée. Lors du changement de polluant, en absence d'illumination, une période d'environ 360 min est nécessaire pour obtenir le régime permanent au sein de l'unité. Lors de la régénération du catalyseur, sous illumination et en absence de polluant au sein du réacteur, la mise en régime est d'environ 60 min. Notons que ces valeurs temporelles sont données à titre indicatif, en effet, les périodes de stabilisation seront différentes d'une situation à l'autre (capacité d'adsorption du catalyseur, débits des veines gazeuses etc.). Pour les mesures cinétiques, l'allumage des lampes (dégradation photocatalytique) est réalisé après l'établissement du régime permanent.

Conclusion du Chapitre II

Un dispositif de tests photocatalytiques a été élaboré au laboratoire : il permet d'ajuster de manière simple les paramètres opératoires tels que le temps de contact (débit volumique), la concentration initiale au sein du réacteur, l'humidité relative et l'éclairement incident. L'efficacité de différents supports photocatalytiques a été mise en évidence dont un média commercial : (a) fibres de verre et (b) fibres cellulosiques Ahlström®. La caractérisation du réacteur annulaire pour chaque support a été développée par la réalisation de leurs DTS. La méthode d'échantillonnage du polluant gazeux mise en place apparaît suffisamment fiable et reproductible pour le suivi des concentrations des différents polluants étudiés. Des tests photocatalytiques ont été réalisés sur la méthyléthylcétone (MEK), l'acétone, le 1-propanol et quelques essais préliminaires sur la triéthylamine (TEA).

Chapitre III

Dégradation photocatalytique de la méthyléthylcétone (MEK)

La méthyléthylcétone (MEK) ou 2-butanone est un liquide incolore, volatil, dégageant une forte odeur sucrée (limite olfactive : 5,4 ppm). L'utilisation de ce composé organique volatil (COV) est très variée (INRS, 2003b) :

- Solvant de peintures, vernis, encres, colles et adhésifs ;
- Agent de déparaffinage des huiles minérales ;
- Agent d'extraction de certaines huiles végétales ;
- Intermédiaires de synthèse.

Concernant la toxicité de la MEK sur l'homme, celle-ci possède une action irritante. Dès 200 ppm, une irritation de la gorge, des yeux et du nez est observée chez des personnes non habituées. Pour des concentrations plus élevées, des troubles digestifs et des céphalées peuvent apparaître. Une confusion mentale et une ébriété ont été observées chez des personnes respirant de fortes concentrations (INRS, 2003b). La MEK peut contaminer l'air intérieur lors de son utilisation pouvant induire des effets toxiques potentiels sur l'homme. Des valeurs limites indicatives de moyenne d'exposition (8 h/jour ; 40 h/semaine) et des valeurs limites indicatives d'exposition à court terme (15 min max.) dans l'air des locaux de travail ont été établies par l'Union Européenne pour la MEK :

- 200 ppm, soit 600 mg/m^3 (8 h/jour) ;
- 300 ppm, soit 900 mg/m^3 (court terme).

La majorité des COVs sont oxydables, par conséquent les processus d'oxydation avancée (AOPs) peuvent être considérés comme une méthode possible d'élimination (Peral and Ollis, 1997). En présence d'oxygène, ces techniques entraînent la formation de radicaux hydroxyles ($\text{OH}\bullet$) très actifs induisant une minéralisation quasi totale de ces COVs (Doucet *et al*, 2006). La photocatalyse hétérogène en présence de dioxyde de titane (TiO_2) offre plusieurs avantages : (1) le catalyseur est bon marché et non toxique, (2) les réactions se déroulent à température ambiante, (3) les produits de la minéralisation sont principalement CO_2 et H_2O (Bouzaza *et al*, 2006).

Dans ce chapitre, la dégradation photocatalytique de la MEK a été testée au sein d'un photoréacteur annulaire. L'influence de plusieurs paramètres cinétiques comme la concentration initiale en polluant, l'oxygène, l'humidité relative et l'éclairement incident a été testée sur l'activité photocatalytique. Les sous-produits de la dégradation de la MEK ont été identifiés par GC/MS et un possible mécanisme de photodégradation a été établi. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication : G. Vincent, A. Queffeuou, P.M. Marquaire, O. Zahraa, 2007, Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process : Study of methyl ethyl ketone (MEK), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **191**, 42-50.

L'efficacité de deux supports photocatalytiques différents a été testée sur l'oxydation photocatalytique de la MEK : d'une part, un support en fibres de verre imprégné de TiO₂ Degussa P25 et d'autre part, un support commercial en fibres cellulosiques Ahlström imprégné de TiO₂ PC 500 Millenium ont été utilisés :

- Pour le support en *fibres de verre*, une charge égale à environ 38 mg de P25 a été déposée sur une surface apparente de 360 cm² de fibres de verre correspondant ainsi à une densité superficielle d'environ 0,018 mg/cm²;
- Pour le *support Ahlström*, le TiO₂ PC 500 (100% anatase) est lié aux fibres cellulosiques par l'utilisation d'un liant inorganique (SiO₂ 20 g/m²) (Barka *et al*, 2008; Petit *et al*, 2007; Thevenet *et al*, 2005). Le support cellulosique possède une densité superficielle en TiO₂ d'environ 18 g/m²: pour une surface apparente d'environ 380 cm², la charge en TiO₂ PC 500 est approximativement de 684 mg. L'utilisation de zéolithes à environ 2 g/m² permet d'améliorer les capacités d'adsorption du photocatalyseur (Barka *et al*, 2008).

I. Etude de la limitation du transport (fibres de verre)

Dans des systèmes gaz/solide, un processus de transfert de masse opère entre la phase gazeuse et la phase solide. Lorsque l'influence du transfert de masse est significative, la vitesse de dégradation du polluant augmente parallèlement avec le débit volumique (Alberici and Jardim, 1997; Bouchy and Zahraa, 2003). Afin de vérifier qu'aucun phénomène de limitation diffusionnelle externe ne se produisait lors de la réaction en présence du support en *fibres de verre*, différents débits volumiques (Q_v) ont été testés de 100 à 340 mL/min en maintenant une concentration en MEK constante et un volume de réacteur constant. Ceci a pour but de faire varier le temps de contact ($\varepsilon V/Q_v$) du fluide gazeux au sein du réacteur annulaire. De forts débits ou de faibles temps de contact permettront d'instaurer un régime d'écoulement plus turbulent et par conséquent un meilleur transfert de masse de la phase gazeuse vers le catalyseur. D'après la DTS déterminée précédemment, le réacteur annulaire avec le support catalytique en fibres de verre était caractérisé par un nombre de mélangeurs en cascade (J) égale à 18 soit proche de 20. En première approximation, le photoréacteur annulaire avec ce support peut être assimilé à un réacteur idéal de type « piston ». Dans ce cas, en absence de limitations, la vitesse de dégradation de la MEK s'exprime de la manière suivante :

$$r_s = - \frac{d[MEK]_s}{d\left(\varepsilon \frac{V}{Q_v}\right)} \quad \text{avec} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{\text{volume occupé par le fluide gazeux}}{\text{volume total du photoréacteur}} = \frac{Q_v}{V} \times t_s \quad (2)$$

Où r_s représente la vitesse de dégradation de la MEK, $[MEK]_s$ la concentration en MEK à la sortie du réacteur, Q_v le débit volumique, ε le taux de vide offert au fluide gazeux et V le volume en fût vide du photoréacteur. Dans cette étude, la vitesse est exprimée par unité de volume apparent de réacteur. Dans le cas d'un réacteur piston, la vitesse courante est obtenue par la tangente à la courbe *concentration = f (temps de contact)*. D'après la Fig. 1, la vitesse de dégradation de la MEK est directement obtenue par la

peut être représentée par une droite affine. Aucune différence significative n'a été observée sur les vitesses de dégradation pour les débits étudiés prouvant ainsi que la réaction n'est pas limitée par le transfert de matière externe en présence du support en fibres de verre ; ceci est valable si la réaction n'est pas d'ordre 0.

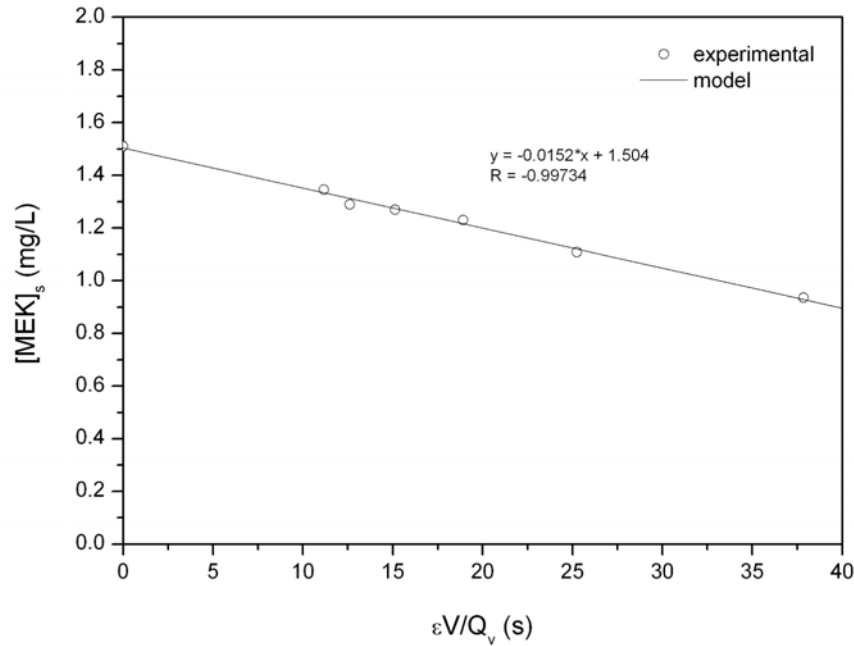


Fig. 1 : Effet du débit volumique sur la vitesse de dégradation pour le support en fibres de verre. Conditions opératoires : éclairage incident, $I_0 = 0,11 \text{ mW/cm}^2$; humidité relative, $HR = 10\%$; température du photoréacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; concentration initiale, $[MEK]_0 = 1,51 \text{ mg/L}$; teneur en oxygène, air (20 vol% O_2).

II. Influence de la concentration initiale

La cinétique de dégradation des COVs est généralement représentée par le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (LH). En considérant que l'adsorption des produits de la réaction est négligeable, la vitesse (r) qui est proportionnelle au taux de recouvrement (θ) des sites catalytiques par le COV, s'exprime de la manière suivante (Fox and Dulay, 1993) :

$$r = k_{\text{deg}} \theta = k_{\text{deg}} \times \frac{K_{\text{LH}} C}{1 + K_{\text{LH}} C} \quad (3)$$

Où K_{LH} représente la constante d'adsorption (L/mg), C la concentration en polluant dans la phase gazeuse (mg/L) et k_{deg} une constante cinétique apparente (mg/min/L). Dans cette étude, la vitesse de dégradation est exprimée par unité de volume apparent du réacteur. L'effet de la concentration initiale $[MEK]_0$ sur la vitesse de dégradation a été évaluée pour les deux supports photocatalytiques : de 0,094 à 1,503 mg/L (31–500 ppm) pour le support en *fibres de verre* et de 0,438 à 1,752 mg/L (150–600 ppm) pour le *support Ahlström*. D'après les DTS déterminées précédemment, le réacteur annulaire muni du support en fibres de verre et du support Ahlström était respectivement caractérisé par un nombre de mélangeur en cascade (J) égale à 18 et 14. Dans ce cas, l'évolution de la concentration en MEK et de la conversion (X) correspondante, avec $J = 18$ ou 14 mélangeurs en cascade, sont définies par le bilan matière suivant :

$$C_j = C_{j-1} - \varepsilon \frac{V}{JQ_v} \left[\frac{k_{deg} K_{LH} C_j}{1 + K_{LH} C_j} \right] \quad (4)$$

$$X = 1 - \frac{C_J}{C_0} \quad (5)$$

Où Q_v représente le débit volumique, ε le taux de vide disponible au fluide gazeux, C_j la concentration en sortie du mélangeur « j », C_{j-1} la concentration en entrée du mélangeur « j », C_{Jexp} la concentration expérimentale en MEK à la sortie du photoréacteur, C_0 la concentration initiale en MEK, C_J la concentration optimisée en sortie de réacteur par le modèle des mélangeurs en cascade et V le volume total du photoréacteur. Les constantes k_{deg} et K_{LH} ont été ajustées en minimisant les différences quadratiques χ^2 entre les valeurs modélisées et expérimentales des concentrations en sortie du photoréacteur :

$$\chi^2 = \frac{1}{n_{exp}} \sum_{i=1}^{n_{exp}} (C_{J,i} - C_{Jexp,i})^2 \quad (6)$$

Où n_{exp} représente le nombre total d'expériences, C_j la concentration optimisée en sortie de réacteur, $C_{j,\text{exp}}$ la concentration expérimentale en sortie de réacteur et i l'indice des points expérimentaux.

Les valeurs des constantes k_{deg} et K_{LH} obtenues par optimisation à partir des mesures des concentrations en sortie de réacteur pour les deux supports photocatalytiques sont résumées dans le [Tab. I](#).

	<i>Support en fibres de verre</i>	<i>Support Ahlström</i>
k_{deg} (mg/min/L)	0,70	2,95
K_{LH} (L/mg)	24,80	6,44

Tab. I : Valeurs des constantes du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour les deux types de supports photocatalytiques testés.

D'après la [Fig. 2](#), le support Ahlström montre une plus grande activité de dégradation photocatalytique pour la MEK que le support en fibres de verre. Ce comportement peut s'expliquer par une constante de dégradation k_{deg} quatre fois plus importante ($k_{\text{deg}} = 2.95$ mg/min/L) que celle évaluée pour le support en fibres de verre ($k_{\text{deg}} = 0.70$ mg/min/L). Pour une concentration de 1,5 mg/L (500 ppm), la conversion (X) de la MEK pour le support en fibres de verre atteint seulement 10%, tandis que pour le support Ahlström, elle atteint quasiment 40%. Une densité superficielle cent fois plus importante (1,8 mg/cm²) pour le support Ahlström permet d'expliquer les différences d'activité photocatalytique entre les deux supports. L'influence de la masse du TiO₂ Degussa P25 sur la vitesse de photodégradation de la MEK n'a pas pu être mise en évidence pour le support en fibres de verre en raison de la structure du support. En effet, l'imprégnation avec le catalyseur est une étape délicate et après calcination, le maintien des fibres devient très instable pouvant ainsi engendrer une perte en masse du TiO₂. De plus, pour réaliser une telle expérience, il convient de démonter le photoréacteur et de changer de support en fibres de verre à chaque nouvelle charge en catalyseur. A chaque changement de masse, il devient impératif de vérifier la DTS du photoréacteur avec le nouveau support puisque l'orientation des fibres et la charge en catalyseur peuvent être modifiées engendrant une possible modification de l'hydrodynamique de l'effluent gazeux.

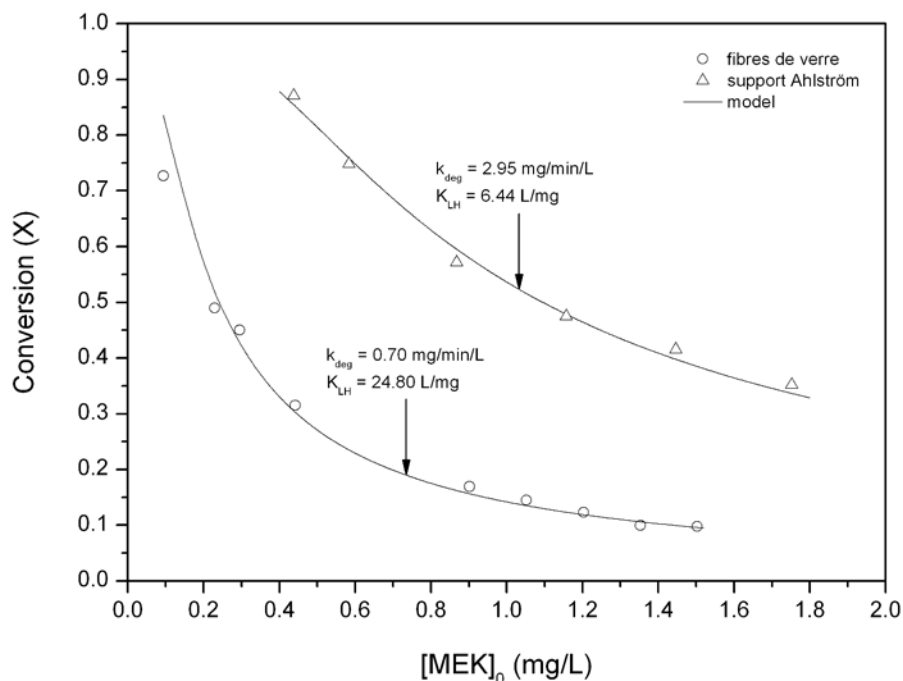


Fig. 2 : Effet de la concentration initiale sur la conversion en MEK (fibres de verre et support Ahlström). Conditions opératoires : éclairage incident, $I_0 = 0,11 \text{ mW/cm}^2$; humidité relative, $HR = 10\%$; température du photoréacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; débit volumique, $Q_v = 300 \text{ mL/min}$ ($\varepsilon V/Q_v = 13 \text{ s}$) ; teneur en oxygène, air (20 vol% O_2).

De plus, la MEK semble avoir plus d'affinité avec le TiO_2 Degussa P25 (fibres de verre, $K_{LH} = 24.80 \text{ L/mg}$) qu'avec le TiO_2 PC 500 Millenium (support Ahlström, $K_{LH} = 6,44 \text{ L/mg}$). En effet, d'après la Fig. 3, la saturation des sites mise en évidence par le taux de recouvrement (θ) à la surface du catalyseur est atteinte plus rapidement pour le support en fibres de verre imprégné avec le Degussa P25 que pour le support Ahlström avec le Millenium PC 500. Cependant, l'adsorption de la MEK devrait être plus importante sur le support cellulosique. En théorie, la constante d'adsorption calculée à partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH) devrait être différente de celle déduite de l'isotherme d'adsorption spécifique au polluant mis en jeu. Cette différence peut s'expliquer par le fait qu'il existe trois fractions adsorbées potentielles sur le support cellulosique Ahlström : (1) la fraction adsorbée sur le TiO_2 PC 500, (2) la partie adsorbée sur le liant inorganique en SiO_2 et (3) la portion adsorbée sur les zéolithes. Ainsi l'isotherme d'adsorption regroupe l'adsorption conjuguée sur TiO_2 , SiO_2 et les zéolithes, alors qu'au contraire, le modèle de LH représente uniquement l'adsorption du polluant sur le TiO_2 photoactif.

La Fig. 3 représente également l'évolution de la vitesse de dégradation (r) de la MEK en fonction de la concentration initiale de ce polluant. A faibles concentrations ou à faible adsorption, la vitesse de dégradation est égale à $k_{deg}K_{LH}C$ (cinétique d'ordre 1) pour les deux supports. En revanche, à fortes concentrations ou à forte adsorption, la vitesse de dégradation est égale à k_{deg} (cinétique d'ordre 0) pour les deux supports. Ce comportement est en accord avec le modèle de LH proposé par Raillard *et al* (2006; 2005; 2004a; 2004b) pour ce même polluant.

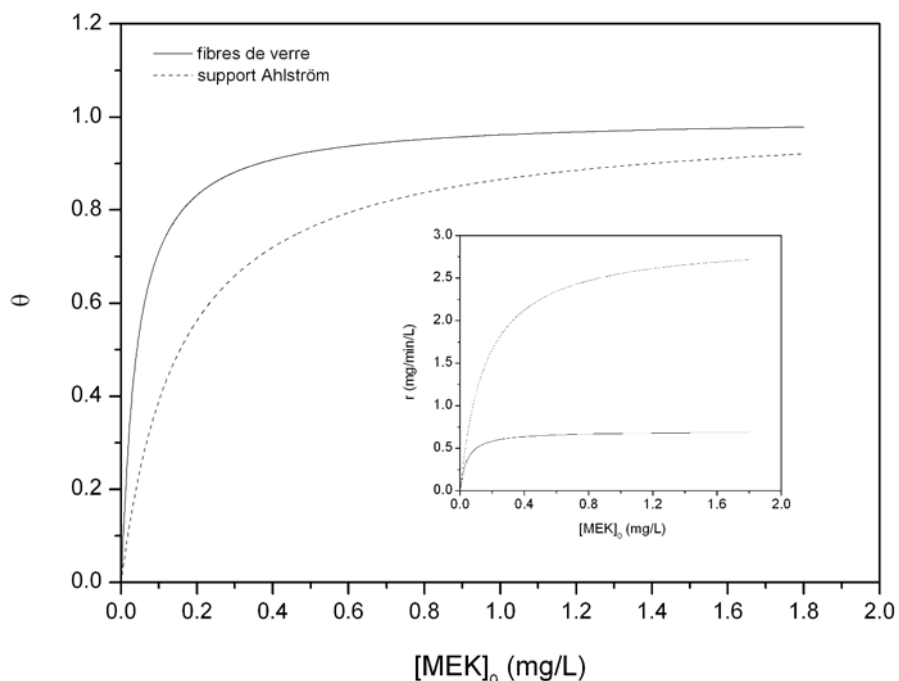


Fig. 3 : Evolution du taux de recouvrement (θ) et de la vitesse de dégradation (r) en fonction de la concentration initiale $[MEK]_0$ (fibres de verre et support Ahlström). Les vitesses de dégradation représentées par cette courbe ont été obtenues d'après les paramètres du modèle cinétique de LH (k_{deg} , K_{LH}).

III. Influence de l'éclairement incident

L'effet de l'éclairement incident (I_0) sur la dégradation photocatalytique de la MEK a été évalué pour les deux supports photocatalytiques : de 0,11 à 3,94 mW/cm² pour le support en *fibres de verre* et de 0,12 à 2,53 mW/cm² pour le *support Ahlström*. Dans une étude précédente, la puissance lumineuse de 3 W des tubes fluorescents utilisés pour les tests photocatalytiques a été vérifiée par actinométrie (Doucet *et al*, 2006).

L'éclairement incident du tube fluorescent a été mesuré par l'utilisation d'un radiomètre (VLX-365) muni d'une cellule sensible à 365 nm. La transmission de la lumière a été atténuée par dissolution de nigrosine solide dans le bain thermostaté permettant la régulation en température du réacteur. D'après Wang *et al* (1998), la constante cinétique de dégradation k_{deg} est fonction de l'éclairement incident selon la relation suivante :

$$k_{deg} = k'' \times I_0^\alpha \quad (7)$$

Où k'' représente une constante indépendante de l'éclairement incident, I_0 l'éclairement incident et α un ordre cinétique. L'évolution de la concentration en MEK avec $J = 18$ ou 14 mélangeurs en cascade, sont définies par le bilan matière suivant :

$$C_j = C_{j-1} - \varepsilon \frac{V}{JQ_v} \times k'' I_0^\alpha \times \theta_{MEK} \quad (8)$$

Où θ_{MEK} représente le taux de recouvrement de la MEK à la surface du catalyseur.

L'effet de l'éclairement incident sur la conversion (X) en MEK pour les deux supports photocatalytiques a été étudié pour des concentrations initiales différentes mais avec des taux de recouvrement sensiblement équivalents (fibres de verre, $\theta_{MEK} = 0,94$; support Ahlström, $\theta_{MEK} = 0,90$) puisque la vitesse de photodégradation (r) en fonction de l'éclairement incident s'exprime de la manière suivante :

$$r = k'' \times I_0^\alpha \times \theta_{MEK} \quad (9)$$

Où θ_{MEK} représente le taux de recouvrement de la MEK à la surface du catalyseur.

Les constantes k'' et α ont été ajustées en minimisant les différences quadratiques χ^2 , définies comme précédemment, entre les valeurs modélisées et expérimentales des concentrations en sortie du photoréacteur. Après optimisation, un ordre cinétique (α) de 0,34 et de 0,24 a été respectivement trouvé pour le support en fibres de verre et le support Ahlström. La Fig. 4 présente l'évolution de la conversion de la MEK en

fonction de l'éclairement incident pour les deux types de supports photocatalytiques. Pour des taux de recouvrement (θ) équivalents, le support Ahlström procure une conversion plus importante que le support en fibres de verre. La vitesse de dégradation de la MEK est proportionnelle à $I_0^{0,34}$ ou $I_0^{0,24}$ selon le support photocatalytique et dans une gamme d'éclairements incidents bien précise ($0,11 - 3,94 \text{ mW/cm}^2 \rightarrow$ fibres de verre ; $0,12 - 2,53 \text{ mW/cm}^2 \rightarrow$ support Ahlström) :

$$r = k'' \times I_0^{0,34} \times \theta_{MEK} \quad (\text{Support en fibres de verre}) \quad (10)$$

$$r = k'' \times I_0^{0,24} \times \theta_{MEK} \quad (\text{Support Ahlström}) \quad (11)$$

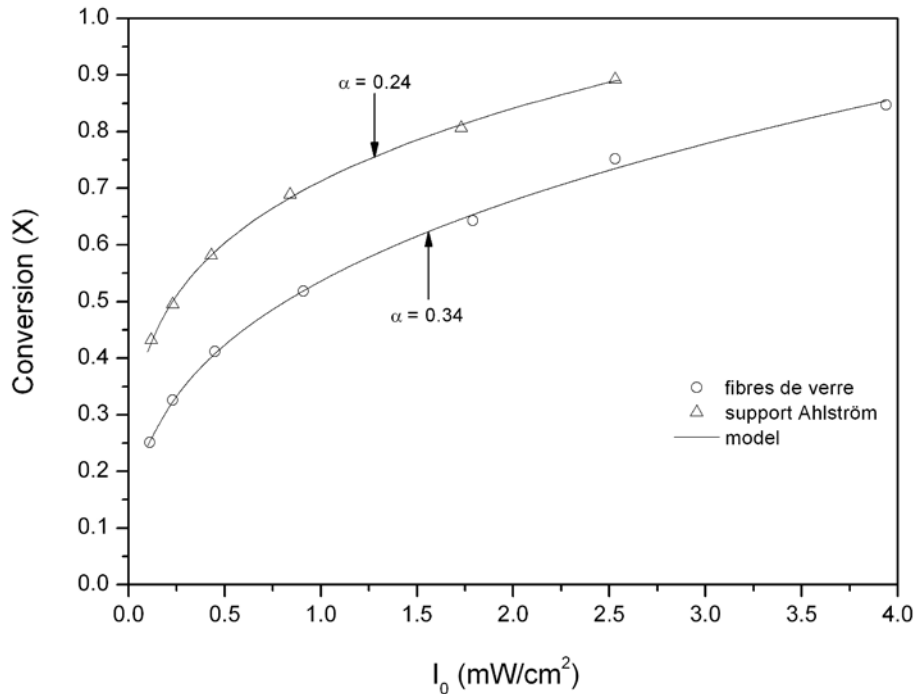


Fig. 4 : Effet de l'éclairement incident sur la conversion en MEK (fibres de verre et support Ahlström). Conditions opératoires : taux de recouvrement, $\theta_{MEK} = 0,90$ (support Ahlström), $\theta_{MEK} = 0,94$ (fibres de verre) ; humidité relative, HR = 10% ; température du photoréacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; débit volumique, $Q_v = 300 \text{ mL/min}$ ($\varepsilon V/Q_v = 13 \text{ s}$) ; teneur en oxygène, air (20 vol% O_2).

A faibles éclairements incidents, la vitesse de photodégradation (r) est une fonction linéaire de I_0 (r proportionnelle à I_0). Dans ce cas, les paires e^-/h^+ sont consommées plus rapidement par les processus d'oxydation et de réduction que par les phénomènes de

recombinaison. Lorsque l'éclairement incident augmente, la vitesse de photodégradation (r) devient une fonction linéaire de $I_0^{0.5}$ (r proportionnelle à $I_0^{0.5}$). Dans ce cas, le phénomène de recombinaison des paires e^-/h^+ est prédominant entraînant ainsi une diminution de l'activité photocatalytique. A suffisamment fortes irradiations, les réactions sont limitées par le transfert de matière et la vitesse de photodégradation est indépendante de l'éclairement incident, soit $\alpha = 0$ (Dionysiou *et al*, 2002; Ollis *et al*, 1991). Dans notre cas, la vitesse de photodégradation pourrait être partiellement limitée par le transfert de masse externe et/ou interne puisque l'ordre cinétique α est inférieur à l'ordre $\frac{1}{2}$ (fibres de verre, $\alpha = 0,34$; support Ahlström, $\alpha = 0,24$). Sur films de TiO_2 , Ohko *et al* (1997) ont mentionné un contrôle mixte où le régime expérimental se situerait dans une région de transition entre les deux valeurs asymptotiques ($0 < \alpha < \frac{1}{2}$). Dans une autre étude, Ohko *et al* (1998) ont attribué la formation d'un plateau pour les courbes $r = f(I_{abs})$ lorsque les réactions étaient limitées par le transfert de matière. En raison de la non-homogénéité de ces supports photocatalytiques, il est impossible d'évaluer les fractions de lumière réfléchie, absorbée et transmise par le support photocatalytique. Sur des plaques de verre recouvertes de TiO_2 , la fraction absorbée (I_{abs}) de lumière peut être facilement mise en évidence par l'utilisation d'un spectrophotomètre muni d'une sphère intégratrice. Cette technique a été largement détaillée dans une étude précédente (Ould-Mame *et al*, 2000). Cependant, comme l'absorption est indépendante des réactifs, l'intensité I_{abs} en tout point est proportionnelle à l'intensité incidente I_0 . L'ordre apparent global α par rapport à I_{abs} ou I_0 doit donc être le même. D'après la Fig. 5, l'absence d'un plateau sur la courbe $X = f(I_0^\alpha)$ suggère l'absence de limitations par le transfert de matière pour les deux types de supports photocatalytiques utilisés.

Dans ce chapitre, une explication originale est proposée pour mettre en évidence les ordres cinétiques obtenus ($\alpha < 0,5$) sans limitations diffusionnelles. Si on considère les réactions élémentaires suivantes :





L'Eq. (12) représente l'activation photonique du TiO₂. L'Eq. (13) décrit l'étape de recombinaison entre e^- et h^+ , l'Eq. (14) représente la formation des radicaux hydroxyles, l'Eq. (15) caractérise la transformation du composé organique C en produit P par attaque de OH• et l'Eq. (16) correspond à la recombinaison entre deux radicaux hydroxyles. La vitesse de photodégradation du composé organique r est représentée par l'expression suivante :

$$r = k_4 [OH^\bullet][C] \quad (17)$$

La concentration des lacunes photo-induites $[h^+]$ peut être obtenue par application de l'état quasi-stationnaire (AEQS) comme ci-dessous (vitesse d'apparition de h^+ = vitesse de disparition de h^+) :



$$k_1 I \approx k_2 [h^+]^2 + k_3 [h^+][OH^-] \quad (18)$$

Néanmoins, sous « *faible irradiation* », le terme $[h^+]^2$ de l'Eq. (18) peut être omis entraînant la relation suivante d'ordre 1 par rapport à I :

$$[h^+] = \frac{k_1}{k_3 [OH^-]} I \quad \rightarrow \quad \boxed{\alpha = 1} \quad (19)$$

Sous « **forte irradiation** » où la recombinaison des paires e^-/h^+ est prédominante, $k_2[h^+]^2 \gg k_3[h^+][OH^-]$. Par conséquent, $[h^+]$ prend la forme suivante avec un ordre $\frac{1}{2}$ par rapport à I :

$$[h^+] = \left(\frac{k_1}{k_2} I \right)^{1/2} \rightarrow \boxed{\alpha = \frac{1}{2}} \quad (20)$$

Sous « **forte irradiation** », la recombinaison des radicaux hydroxyles est amplifiée. Dans ce cas, l'Eq. (16) devient une réaction importante. $[OH\bullet]$ peut être obtenue par application de l'état quasi-stationnaire (AEQS) comme précédemment :

$$k_3[h^+][OH^-] \approx 2k_5[OH\bullet]^2 \quad (21)$$

Par conséquent, $[OH\bullet]$ prend la forme suivante :

$$[OH\bullet] = \sqrt{(k_3/2k_5)[h^+][OH^-]} \quad (22)$$

La concentration en radicaux hydroxyles $[OH\bullet]$ peut être écrite en introduisant la concentration en lacune positive $[h^+] = (k_1/k_2)^{1/2} I^{1/2}$ déduite précédemment comme ci-dessous :

$$[OH\bullet] = \sqrt{(k_3/2k_5)[OH^-]} \cdot (k_1/k_2)^{1/4} \cdot I^{1/4} \rightarrow \boxed{\alpha = \frac{1}{4}} \quad (23)$$

Dans ce cas, la vitesse de dégradation photocatalytique du composé organique r est proportionnelle à $I^{1/4}$ expliquant ainsi les valeurs obtenues pour les ordres cinétiques ($\frac{1}{4} < \alpha < \frac{1}{2}$). Par conséquent, dans notre cas, les ordres cinétiques obtenus (fibres de verre, $\alpha = 0,34$; support Ahlström, $\alpha = 0,24$) peuvent être attribués à une recombinaison des paires e^-/h^+ et des radicaux hydroxyles $OH\bullet$ entre eux durant le processus photocatalytique. Cette justification d'un ordre α obtenu entre $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$ sans limitations diffusionnelles est nouvelle à notre connaissance.

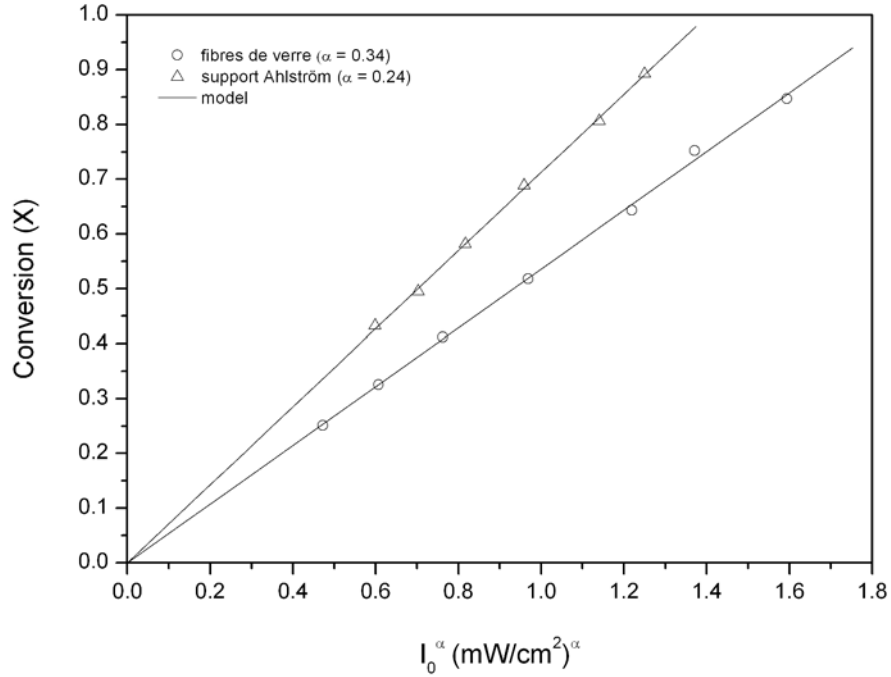


Fig. 5 : Représentation de $X = f(I_0^\alpha)$ pour les deux types de supports photocatalytiques testés (fibres de verre, $\alpha = 0.34$; support Ahlström, $\alpha = 0.24$).

IV. Influence de l'oxygène et de l'humidité relative (fibres de verre)

L'humidité relative en phase gazeuse peut jouer un rôle important en photocatalyse. Les molécules d'eau peuvent être transformées en radicaux hydroxyles (OH•) en réagissant avec les lacunes (h^+) à la surface du catalyseur selon la réaction suivante (Kim and Hong, 2002; Kim *et al.*, 2002) :

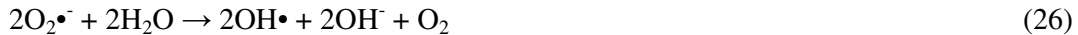


Les radicaux hydroxyles (OH•) sont connus pour être très réactifs pouvant ainsi contribuer à une augmentation de la conversion du polluant en présence d'humidité. Cependant, une augmentation de l'humidité relative en phase gazeuse peut entraîner une diminution de la conversion du polluant par une possible compétition d'adsorption entre le polluant et les molécules d'eau.

L'oxygène peut être transformé en anion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) en réagissant avec les électrons photogénérés à la surface du catalyseur selon la réaction suivante :



En présence d'humidité, l'anion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) peut réagir avec des molécules d'eau pour générer des radicaux hydroxyles (OH^{\bullet}) (Kim and Hong, 2002; Kim *et al*, 2002) :



La conversion photocatalytique du polluant peut être augmentée par la formation de radicaux hydroxyles et par la réduction des recombinaisons des paires e^-/h^+ . Néanmoins, une augmentation de la teneur en oxygène dans la phase gazeuse peut entraîner une compétition d'adsorption avec le polluant diminuant ainsi l'activité photocatalytique.

Afin d'examiner l'effet conjugué de l'humidité et de l'oxygène sur la conversion de la MEK en présence du support en *fibres de verre*, plusieurs expérimentations ont été réalisées avec de l'air sec (20 vol% O_2), de l'azote pur et de l'oxygène pur à différentes humidités relatives (0 – 30%). D'après la Fig. 6, une augmentation en oxygène permet d'améliorer la conversion photocatalytique du polluant tandis qu'une élévation de l'humidité relative n'a a posteriori aucun effet significatif sur la conversion de la MEK. On note toutefois une légère diminution de la conversion en polluant pour des taux d'humidité supérieurs à 20%. Ce comportement peut être attribué à une éventuelle compétition d'adsorption entre le polluant et les molécules d'eau. Sous atmosphère « sèche » (HR # 0%) et sous azote pur, la conversion en polluant devrait être quasiment négligeable en raison de l'absence de donneurs (H_2O) et d'accepteurs d'électrons (O_2). Cependant, la conversion en MEK atteint pratiquement un maximum de 10%. Ceci peut s'expliquer par la présence de groupements hydroxyles (Ti–OH) à la surface du catalyseur. Ces groupements hydroxyles peuvent réagir avec les lacunes photogénérées pour former des radicaux hydroxyles (OH^{\bullet}) induisant une activité photocatalytique modérée. D'autre part, il subsiste toujours de l'eau adsorbée sur les parois du réacteur et

le média photocatalytique. Par conséquent, l'obtention de conditions ultra sèches (sans eau) nécessiterait un traitement préalable de l'installation : ultra-vide et étuvage.

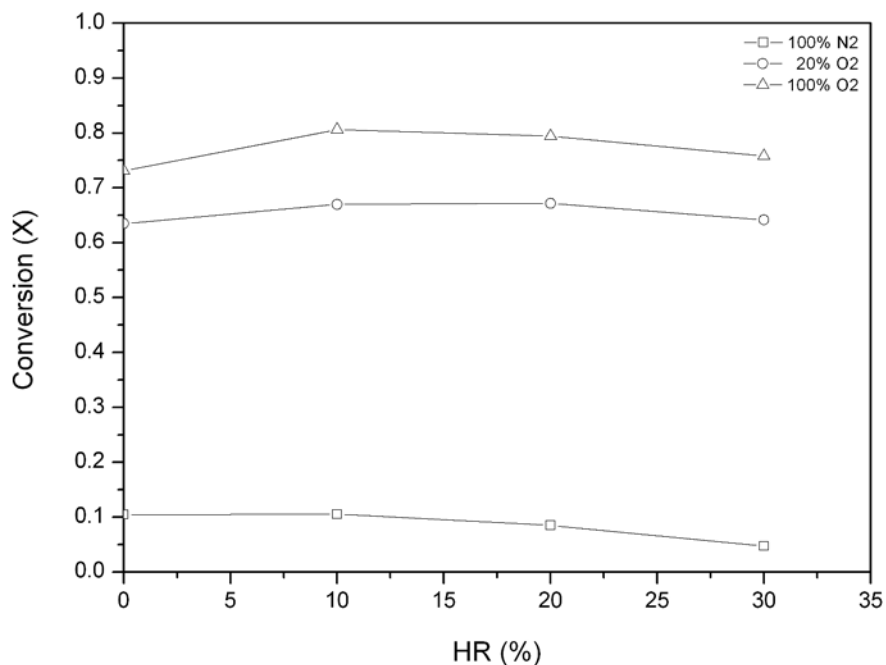


Fig. 6 : Effet conjugué de l'humidité et de l'oxygène sur la conversion en MEK en présence du support en fibres de verre. Conditions opératoires : concentration initiale, $[\text{MEK}]_0 = 1,20 \text{ mg/L}$; température du photoréacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; éclaircissement incident, $I_0 = 0,91 \text{ mW/cm}^2$; débit volumique, $Q_v = 110 \text{ mL/min}$ ($\varepsilon V/Q_v = 34 \text{ s}$).

V. Sous-produits de dégradation photocatalytique de la MEK

A. Identification des sous-produits

Dans cette étude, les sous-produits de l'oxydation photocatalytique de la MEK en phase gazeuse ont été identifiés par GC/MS. Un septum a été disposé en sortie de réacteur et une seringue « gaz » a été utilisée pour le prélèvement de l'échantillon avant de l'injecter directement dans le système d'analyse. Les conditions chromatographiques étaient les suivantes : Agilent 6850 Series/MSD Agilent 5973 Network ; colonne analytique, HP Plot Q (30 m \times 0,32 mm i.d.) ; gaz vecteur, hélium à 1,5 mL/min ; programme de température, 30°C pendant 10 min, 25°C/min and 180°C pendant

20 min ; température de l'injecteur, 250°C (mode splitless) ; détecteur, MSD (Mass Selective Detector) à 250°C.

Les produits intermédiaires de l'oxydation photocatalytique peuvent être potentiellement plus toxiques que le polluant initial. Ainsi leur identification et leur quantification sont des données primordiales si le réacteur photocatalytique est utilisé dans un système d'épuration d'air intérieur. Par ailleurs, ces données sont intéressantes pour l'établissement des mécanismes réactionnels. La [Fig. 7](#) montre le chromatogramme de l'effluent obtenu en sortie de réacteur après l'oxydation photocatalytique de la MEK. L'acétaldéhyde a été identifié comme le principal sous-produit de l'oxydation photocatalytique de la MEK pour le support en *fibres de verre* et le *support Ahlström*. L'acétaldéhyde et la MEK ont été respectivement identifiés aux temps de rétention suivants : 15,22 et 20,11 min. La MEK et l'acétaldéhyde possèdent des valeurs limites indicatives de moyenne d'exposition égales à 0,6 mg/L (200 ppm) et 0,18 mg/L (100 ppm), respectivement. Il semble que l'acétaldéhyde soit donc deux fois plus toxique que la MEK. L'aldéhyde acétique ou acétaldéhyde peut en effet induire une irritation des voies aériennes supérieures et des broncho-pneumopathies chroniques dans les populations humaines exposées professionnellement ([INRS, 2004a](#)). La quantification de l'acétaldéhyde a été réalisée par chromatographie gazeuse équipée d'un FID. Dans une autre étude concernant le même polluant, [Raillard et al \(2006\)](#) ont identifié l'acétaldéhyde et le formate d'éthyle ($\text{H-C(O)-O-C}_2\text{H}_5$) comme les sous-produits majoritaires en phase gazeuse. La formation d'esters durant un processus d'oxydation photocatalytique peut s'expliquer par la réaction entre un acide carboxylique et un alcool primaire ou par une réaction radicalaire plus complexe.

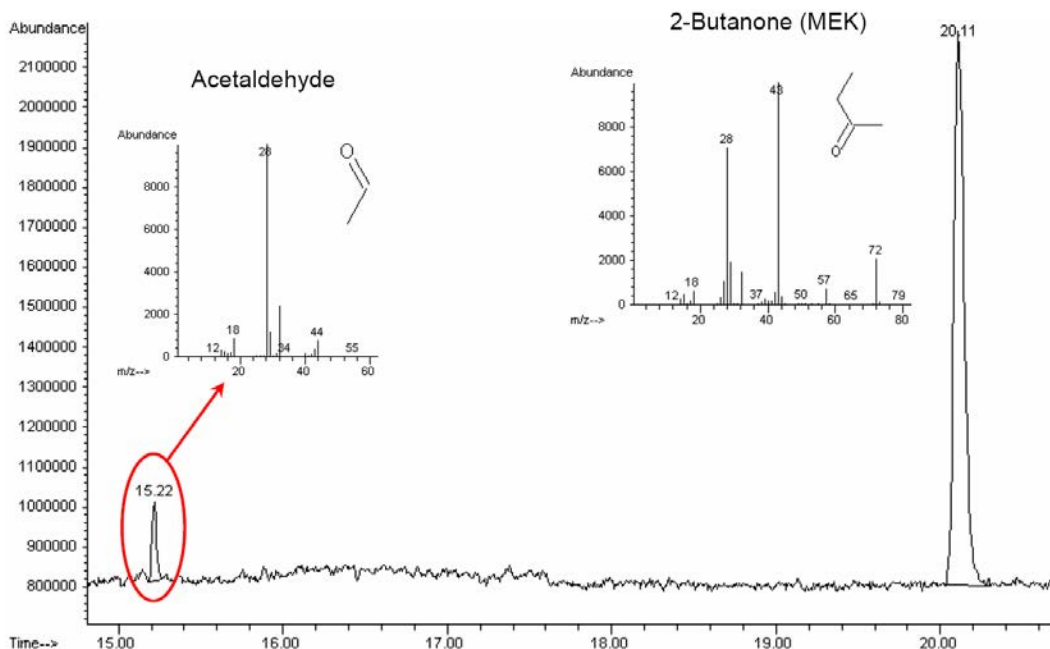


Fig. 7 : Chromatogramme des produits intermédiaires de l'oxydation photocatalytique de la MEK obtenu par GC/MS.

B. Effet de l'humidité relative sur la production d'acétaldéhyde (fibres de verre)

L'effet de l'humidité relative sur la production d'acétaldéhyde a été étudié pour quatre taux d'humidité différents, allant de 0 à 30% pour une conversion constante en MEK ($X = 0,65$) en présence du support en *fibres de verre*. La Fig. 8 montre que la production d'acétaldéhyde est plus importante sous atmosphère sèche. Sous air sec (RH = 0%), la concentration d'acétaldéhyde atteint un maximum d'environ 0,072 mg/L (40 ppm), tandis que sous atmosphères humides (20 ou 30%), la concentration en acétaldéhyde diminue jusqu'à environ 0,045 mg/L (25 ppm). L'augmentation de la production des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) pour des teneurs en eau plus importantes peut expliquer cette diminution de la production en acétaldéhyde. D'une part l'augmentation de l'humidité relative jusque 30% favorise la disparition de l'acétaldéhyde en phase gaz et d'autre part, elle n'altère pas l'adsorption de la MEK sur le TiO_2 . L'oxydation photocatalytique de la MEK pour une concentration initiale de 1,2 mg/L (400 ppm) produit 0,072 mg/L (40 ppm) et 0,045 mg/L (25 ppm)

d'acétaldéhyde respectivement sous atmosphères sèche et humide. Pour une conversion en MEK égale à 65%, la concentration en sortie de réacteur avoisine 0,42 mg/L (140 ppm). Par conséquent, les valeurs obtenues pour les concentrations en sortie de réacteur pour la MEK et l'acétaldéhyde sont inférieures à leur valeur limite indicative de moyenne d'exposition. Ce type de réacteur muni d'un support en fibres de verre permettrait un abattement efficace de la MEK et de ses produits intermédiaires en vue d'une potentielle utilisation pour le traitement de l'air intérieur en milieu professionnel.

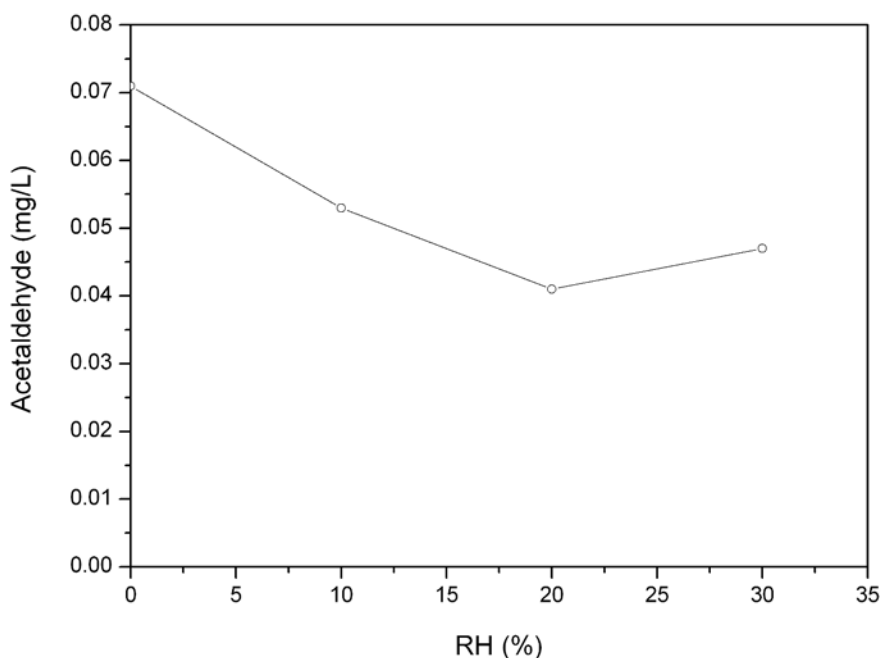


Fig. 8 : Effet de l'humidité relative (RH) sur la production d'acétaldéhyde en présence du support en fibres de verre. Conditions opératoires : concentration initiale, $[\text{MEK}]_0 = 1,20 \text{ mg/L}$; température du photoréacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; éclairage incident, $I_0 = 0,91 \text{ mW/cm}^2$; débit volumique, $Q_v = 110 \text{ mL/min}$ ($\varepsilon V/Q_v = 34 \text{ s}$) ; teneur en oxygène, air (20 vol% O_2).

C. Modèle de Langmuir-Hinshelwood avec compétition d'adsorption

L'expression de la vitesse de photodégradation (r) prenant en compte une compétition d'adsorption entre une ou plusieurs espèces pour un même site d'adsorption s'exprime de la manière suivante (Fox and Dulay, 1993) :

$$r = k \times \frac{KC}{1 + KC + \sum_i K_i C_i} \quad (27)$$

Où K_i représente la constante d'adsorption du sous-produit i et C_i la concentration du sous-produit en phase gazeuse. L'effet de la concentration initiale en MEK $[\text{MEK}]_0$ sur la conversion photocatalytique de ce polluant a été étudiée pour des concentrations allant de 0,094 à 1,503 mg/L pour le support en *fibres de verre* et de 0,438 à 1,752 pour le *support Ahlström*. Dans cette étude, seul l'acétaldéhyde a été considéré comme intermédiaire de réaction. L'eau et l'oxygène n'ont pas été inclus dans le modèle de compétition puisqu'ils sont considérés comme constants pendant le processus photocatalytique. Le modèle cinétique de LH, en considérant une possible compétition d'adsorption entre la MEK et l'acétaldéhyde sur un même type de site, prend la forme suivante :

$$r = k \times \frac{KC}{1 + KC + K' C'} \quad (28)$$

Où K' représente la constante d'adsorption de l'acétaldéhyde et C' la concentration d'acétaldéhyde dans la phase gazeuse. D'après la séquence de dégradation suivante : $\text{MEK} \xrightarrow{k} \text{Acétaldéhyde} \xrightarrow{k'} \text{Autres produits (CO, CO}_2, \text{H}_2\text{O...)}$, l'évolution de la concentration en MEK au sein du photoréacteur annulaire, avec $J = 18$ ou 14 mélangeurs en cascade, est définie par le bilan matière suivant :

$$C_j = C_{j-1} - \varepsilon \frac{V}{JQ_v} \left[\frac{kKC_j}{1 + KC_j + K' C'_j} \right] \quad (29)$$

Et l'évolution de la concentration en acétaldéhyde au sein du réacteur, avec $J = 18$ ou 14 mélangeurs en cascade, est définie par l'expression suivante :

$$C'_j = C'_{j-1} + \varepsilon \frac{V}{JQ_v} \left[\frac{kKC_j}{1 + KC_j + K' C'_j} \right] - \varepsilon \frac{V}{JQ_v} \left[\frac{k' K' C'_j}{1 + KC_j + K' C'_j} \right] \quad (30)$$

Où Q_v représente le débit volumique, ε le taux de vide disponible au fluide gazeux, C_j la concentration de la MEK en sortie du mélangeur « j », C_{j-1} la concentration de la MEK à l'entrée du mélangeur « j », C'_j la concentration d'acétaldéhyde en sortie du mélangeur « j », C'_{j-1} la concentration de l'acétaldéhyde à l'entrée du mélangeur « j », V le volume total du photoréacteur et k' une constante cinétique apparente relative à l'acétaldéhyde.

Les constantes k , K , k' et K' ont été estimées par ajustement des moindres carrés (χ^2) selon la relation suivante :

$$\chi^2 = \frac{1}{n_{\text{exp}}} \left[\sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} (C_{J,i} - C_{J_{\text{exp}},i})^2 + \sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} (C'_{J,i} - C'_{J_{\text{exp}},i})^2 \right] \quad (31)$$

Où n_{exp} représente le nombre total d'expériences, C_J la concentration optimisée de la MEK en sortie du photoréacteur, $C_{J_{\text{exp}}}$ la concentration expérimentale de la MEK en sortie du photoréacteur, C'_J la concentration optimisée de l'acétaldéhyde en sortie du photoréacteur et $C'_{J_{\text{exp}}}$ la concentration expérimentale de l'acétaldéhyde en sortie du photoréacteur et i l'indice des points expérimentaux.

Les constantes obtenues par optimisation sont résumées dans le [Tab. II](#). La [Fig. 9](#) montre une bonne adéquation entre les données expérimentales et les deux modèles. Deux modèles différents de LH ont été utilisés : un modèle sans (MEK) et avec (MEK/acétaldéhyde) compétition d'adsorption sur le même site. D'après la [Fig. 9](#), aucune différence significative entre les deux modèles ne peut être notée pour les deux supports. De plus, les constantes calculées pour les deux modèles concernant la MEK restent sensiblement équivalentes ([Tab. II](#)). Par conséquent, l'adsorption de l'acétaldéhyde ne semble pas entrer en compétition avec la MEK sur le même type de site d'adsorption. Ainsi, le modèle de LH sans compétition d'adsorption (MEK) semble être relativement suffisant pour rendre compte de l'oxydation photocatalytique de la MEK pour les deux supports photocatalytiques testés (fibres de verre et support Ahlström). D'après le [Tab. II](#), on peut noter que la constante de dégradation $k' \gg k$ suggérant que la dégradation de l'acétaldéhyde est plus rapide que celle de la MEK pour les deux supports photocatalytiques.

	MEK (fibres de verre)	MEK (support Ahlström)	MEK/acétaldéhyde (fibres de verre)	MEK/acétaldéhyde (support Ahlström)
k_{deg} (mg/min/L)	0,70	2,95		
K_{LH} (L/mg)	24,80	6,44		
k (mg/min/L)			0,83	3,90
K (L/mg)			19,39	3,40
k' (mg/min/L)			11,35	19,55
K' (L/mg)			90,77	18,02

Tab. II : Valeurs des constantes obtenues pour les différents modèles de Langmuir-Hinshelwood (LH) avec (MEK/acétaldéhyde) et sans compétition (MEK) d'adsorption sur le même site pour les deux types de supports photocatalytiques utilisés (fibres de verre et support Ahlström).

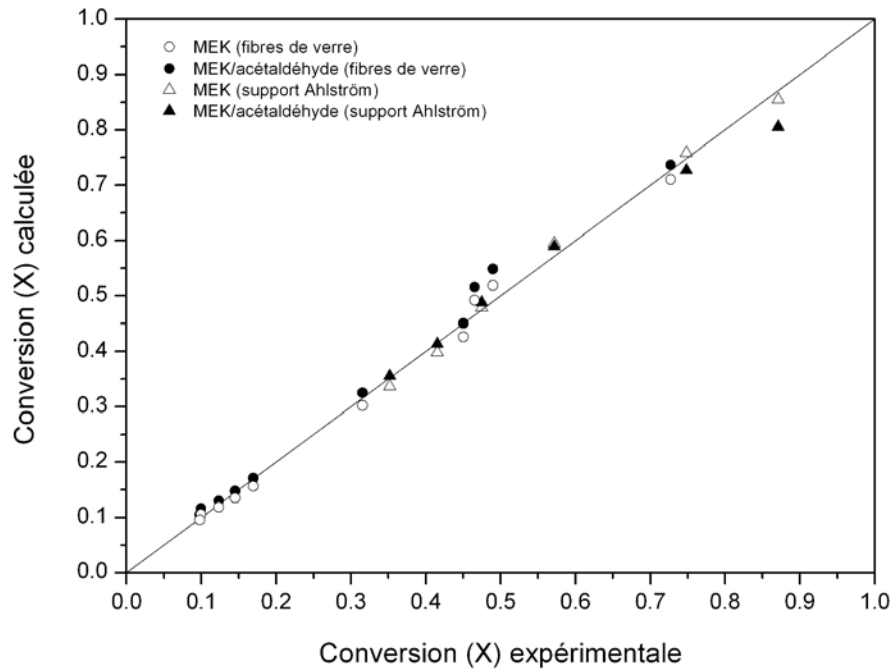


Fig. 9 : Comparaison entre conversion calculée et conversion expérimentale pour le modèle de LH sans et avec compétition d'adsorption sur le même site pour les deux supports photocatalytiques utilisés (fibres de verre et support Ahlström).

Une sélectivité (S) de l'acétaldéhyde en phase gazeuse peut être définie de la manière suivante :

$$S_{(acétaldéhyde)} (\%) = \frac{[acétaldéhyde]}{[MEK]_0 \cdot X} \times 100 \quad (32)$$

La Fig. 10 représente l'évolution des sélectivités de l'acétaldéhyde obtenue pour les différents supports photocatalytiques utilisés à différentes concentrations initiales en MEK. Le support Ahlström engendre des sélectivités relatives à l'acétaldéhyde moins importantes que le support en fibres de verre. En effet, le support Ahlström atteint une sélectivité maximale de 12% alors que le support en fibres de verre atteint un maximum d'environ 22% pour le temps de contact considéré. Une augmentation du temps de contact devrait diminuer la sélectivité du produit intermédiaire (ici, l'acétaldéhyde). Dans les deux cas, les sélectivités mises en jeu restent cependant faibles. Le support Ahlström montre une activité de dégradation plus importante pour l'acétaldéhyde. En effet, d'après les nouvelles constantes déduites des modèles de LH avec compétition d'adsorption, l'acétaldéhyde se dégrade plus vite en présence du support Ahlström (fibres de verre, $k = 11,35$ mg/min/L ; support Ahlström, $k = 19,55$ mg/min/L) expliquant ainsi une sélectivité moins importante pour ce support commercial.

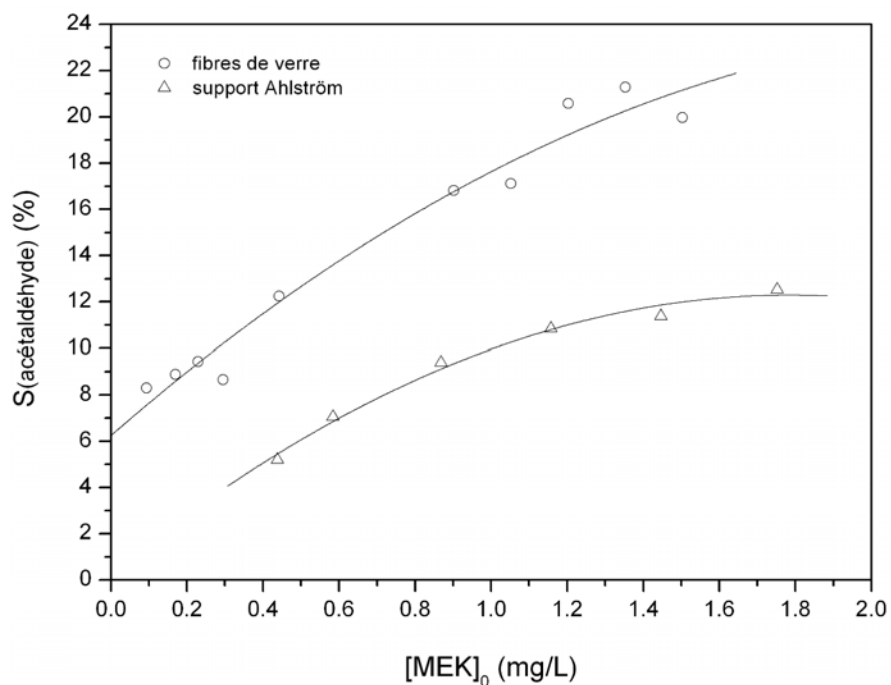


Fig. 10 : Sélectivités relatives à l'acétaldéhyde obtenues pour les deux supports photocatalytiques testés à différentes concentrations initiales en MEK.

D. Mécanisme de dégradation photocatalytique de la MEK

Dans nos conditions, seul l'acétaldéhyde a été détecté en phase gazeuse pendant l'oxydation photocatalytique de la MEK. La dégradation de la méthyléthylcétone peut faire apparaître au moins cinq étapes successives (Fig. 11).

(1) Sous irradiation ($\lambda < 400$ nm) et en présence de TiO_2 , les électrons peuvent migrer de la bande de valence (VB) à la bande de conduction (CB) en générant une lacune positive. Les lacunes positives peuvent oxyder les molécules d'eau en radicaux hydroxyles ($\text{OH}\bullet$). Les électrons de la bande de conduction (e^-_{cb}) peuvent réduire l'oxygène pour former l'anion superoxyde ($\text{O}_2\bullet^-$) à la surface du catalyseur. L'anion superoxyde peut réagir avec des molécules d'eau pour générer des radicaux hydroxyles.

(2) La méthyléthylcétone peut réagir avec des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\bullet$) ou des lacunes positives (h^+_{vb}) à la surface du catalyseur pour former trois radicaux alkyles différents (μ_1, μ_2 ou μ_3) par métathèse. Les métathèses consistent en l'arrachement d'un atome d'hydrogène par un radical.

(3) Les radicaux alkyles sont ensuite décomposés par β -scission d'une liaison C–C produisant un radical alkyle et une molécule organique. Les décompositions par β -scission consistent en la coupure d'une liaison en β du point radicalaire. Dans notre cas, les réactions peuvent prendre en compte la cassure d'une liaison entre deux atomes de carbones (C–C) ou entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène (C–H). Cependant, à faible température, les β -scissions des liaisons C–C sont prédominantes puisque l'énergie de liaison correspondante (~ 85 kcal/mol) est plus faible que l'énergie d'une liaison C–H (~ 100 kcal/mol). Par conséquent, le mécanisme de dégradation photocatalytique proposé ne considère que les décompositions par β -scission de liaisons C–C à température ambiante. Chum *et al* (1983) ont étudié la dégradation photocatalytique de l'acide lévulinique (acide 4-oxopentanoïque). Parallèlement à la réaction de décarboxylation de cet acide entraînant la formation de méthyléthylcétone, Chum *et al* (1983) ont pu observer la formation d'acide propionique, d'acide acétique, d'acétone et d'acétaldéhyde obtenus par β -scissions de liaisons C–C.

(4) Les radicaux $\bullet\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3$, $\bullet\text{CH}_3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\bullet=\text{O}$ peuvent réagir avec la méthyléthylcétone (μH) ou la surface de TiO_2 pour former respectivement l'éthane, le méthane et l'acétaldéhyde. Raillard *et al* (2006; 2004a) ont identifié l'acétaldéhyde comme le

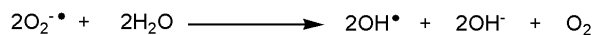
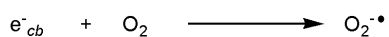
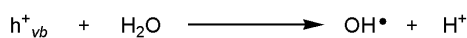
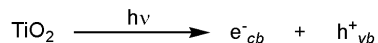
produit majoritaire de la dégradation mais ils ont mentionné également la détection d'acétone, de méthanol et de méthyle formate. La formation d'esters peut s'expliquer par la réaction entre un acide carboxylique et un alcool. Dans notre cas, aucun ester n'a été identifié dans la phase gazeuse par GC/MS. Rappelons que notre photoréacteur annulaire n'est pas équipé d'un dispositif de chauffage permettant la désorption des sous-produits présents à la surface du catalyseur.

(5) Les radicaux $\bullet\text{CH}_3$ peuvent ensuite se combiner avec $\text{OH}\bullet$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\bullet=\text{O}$ pour former respectivement le méthanol et l'acétone. [Guillard \(2000\)](#) a mentionné une éventuelle combinaison entre différents radicaux alkyles en photocatalyse.

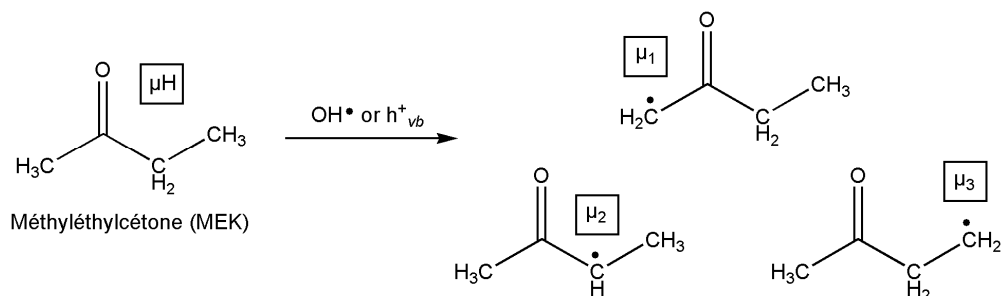
(6) Les réactions d'addition de O_2 sur les différents radicaux sont également importantes à basse température (plus faciles que les β -scissions) et elles conduisent à de nombreuses autres espèces et réactions. Pour simplifier, elles n'ont pas été prises en compte ici.

Le mécanisme primaire simplifié permet d'expliquer la formation des sous-produits en phase gazeuse lors de l'oxydation photocatalytique de la MEK. Ce mécanisme est basé sur des réactions en chaînes initiées par la photogénération de radicaux hydroxyles incluant : initiation, métathèse, β -scission et terminaison. Les mécanismes en photocatalyse sont principalement basés sur la génération d'espèces oxygénées à la surface du catalyseur. Cependant, récemment, [Tatsuma *et al* \(2002; 2001; 1999\)](#) ont mis en évidence la diffusion d'espèces réactives de l'oxygène dans la phase gazeuse pouvant induire d'autres réactions. C'est également le cas de nos résultats présentés au Chapitre VI.

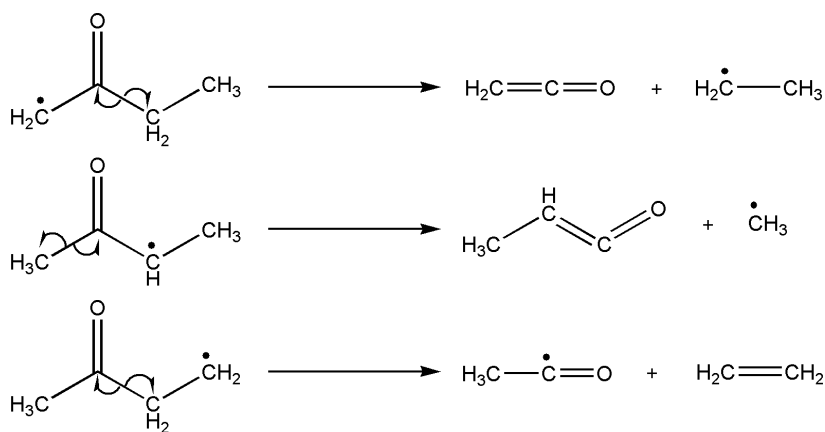
1) Photogénération des radicaux hydroxyles



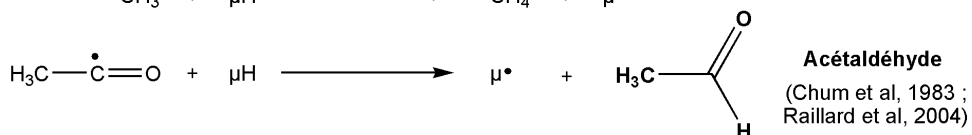
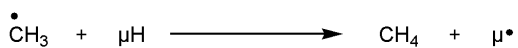
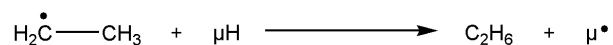
2) Métathèses (abstraction d'un atome d'hydrogène)



3) Décompositions par β-scission



4) Réactions avec μH ou TiOH



5) Combinaison de radicaux

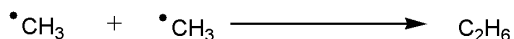
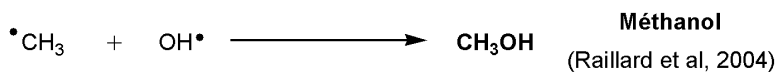
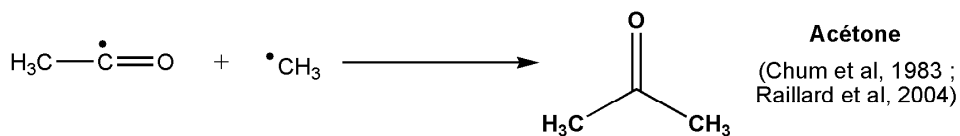
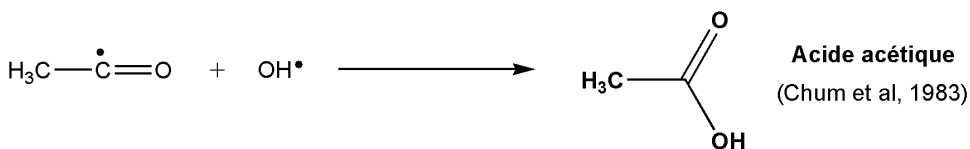
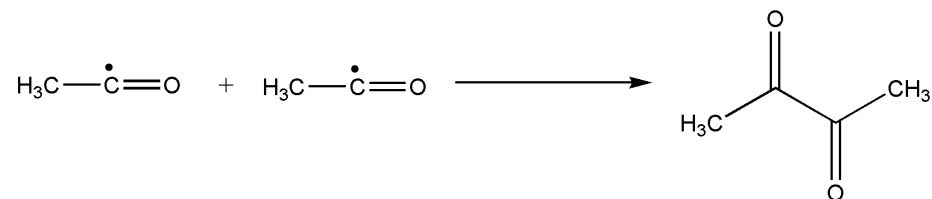
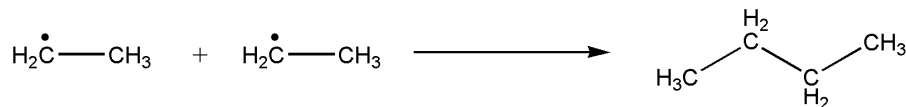
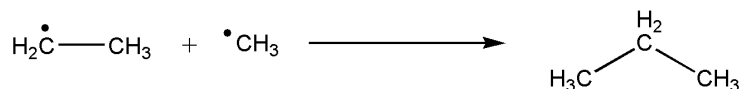
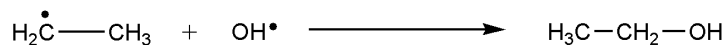
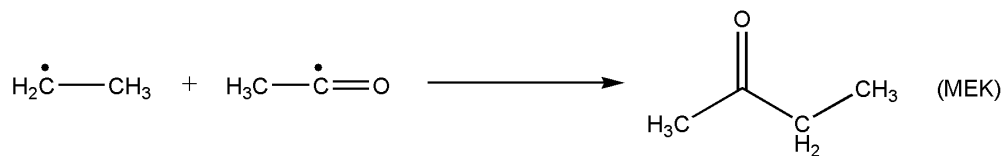


Fig. 11 : Mécanisme simplifié de dégradation photocatalytique de la méthyléthylcétone (MEK) sur TiO₂. Les principaux intermédiaires détectés par les différents auteurs cités précédemment sont dessinés en gras. MEK = μH = H₃C-CO-CH₂-CH₃; $\mu\cdot$ = $\cdot\text{H}_2\text{C-CO-CH}_2\text{-CH}_3$ ou H₃C-CO-CH \cdot -CH₃ ou H₃C-CO-CH₂-CH_{2 \cdot .}

Conclusion du Chapitre III

Deux supports photocatalytiques ont été comparés lors de l'oxydation photocatalytique de la méthyléthylcétone (MEK) : (1) un support en fibres de verre avec TiO₂ Degussa P25 et (2) un support commercial cellulosique (Ahlström) avec TiO₂ Millenium PC 500. Pour ces deux supports, l'absence de limitations diffusionnelles a été vérifiée dans nos conditions d'étude (régime cinétique chimique). Le modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH) a été considéré pour l'oxydation photocatalytique de la MEK en présence des deux supports photocatalytiques. Le support commercial Ahlström a montré une activité photocatalytique beaucoup plus importante que notre support en fibres de verre lors de la dégradation de ce polluant. La conversion de la MEK augmente avec l'éclairement incident I_0 selon un ordre cinétique α de 0,34 pour les fibres de verre et 0,24 pour le support Ahlström. Les ordres cinétiques obtenus ($\frac{1}{4} < \alpha < \frac{1}{2}$) avec les deux supports photocatalytiques différents peuvent être attribués à une recombinaison des paires e^-/h^+ et de radicaux hydroxyles OH• durant le processus d'oxydation photocatalytique de la MEK. Il est cependant très délicat de comparer ces deux supports puisqu'ils possèdent des propriétés physico-chimiques très différentes. En effet, le support cellulosique Ahlström est composé d'une masse très importante de catalyseur, de liant inorganique (SiO₂) et de zéolithes permettant d'améliorer les capacités d'adsorption du support photocatalytique. De plus, la non-homogénéité de ces deux supports ne permet pas d'évaluer les fractions de lumière réfléchie, absorbée et transmise.

Pour ces deux supports, l'acétaldéhyde a été identifié en phase gazeuse comme le sous-produit majoritaire de l'oxydation photocatalytique de la MEK. En présence de notre support en fibres de verre, il s'est avéré que l'augmentation de l'humidité relative entraînait une diminution de la concentration en acétaldéhyde gazeux à la sortie du photoréacteur pouvant s'expliquer par une augmentation de la production des radicaux hydroxyles (OH•). Il a été montré également, que pour les deux supports, il n'existait pas a priori de compétition d'adsorption significative entre l'acétaldéhyde et la MEK sur le même type de site. L'acétaldéhyde se dégradait plus rapidement que la MEK pour les deux types de supports mettant en évidence une absence significative de désactivation du catalyseur. Le mécanisme de dégradation photocatalytique proposé permet

d'expliquer la formation des produits intermédiaires mis en évidence dans ce travail et dans d'autres études de la littérature.

Chapitre IV

Dégradation photocatalytique de l'acétone

Dans ce chapitre, la dégradation photocatalytique de l'acétone est testée au sein d'un photoréacteur annulaire. L'acétone est produite naturellement par oxydation des substances humiques et elle apparaît comme produit métabolique des plantes et des animaux (Rappert and Müller, 2005). Concernant les sources anthropiques de ce polluant, l'acétone est largement utilisée comme solvant dans l'industrie des peintures, vernis, encres et colles (INRS, 2003a). Dans l'air intérieur, la présence d'acétone est due à l'utilisation de peintures et d'agents de nettoyage. L'acétone a été quantifiée à des concentrations entre 14,9 ng/L (35,8 ppb(v)) et 66,0 ng/L (158,4 ppb(v)) dans l'air intérieur domestique. Des valeurs limites indicatives de moyenne d'exposition pondérée (8 h/jour ; 40 h/semaine) sont établies pour l'acétone dans l'air des locaux de travail :

- Union européenne : 500 ppm(v) (1210 mg/m³) ;
- France : 750 ppm(v) (1800 mg/m³).

Le photoréacteur annulaire utilisé peut trouver une application potentielle pour la réduction des émissions de COVs dans l'atmosphère des locaux de travail et l'air intérieur des habitations. Dans ce chapitre, l'influence de différents paramètres cinétiques comme le temps de contact, la concentration initiale, l'éclairement incident et l'humidité relative a été évaluée sur l'oxydation photocatalytique de l'acétone en phase gazeuse. Les sous-produits de la dégradation de l'acétone ont été identifiés par GC/MS et un possible mécanisme de photodégradation a été établi. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication : G. Vincent, P.M. Marquaire, O. Zahraa, 2008, Abatement of volatile organic compounds using an annular photocatalytic reactor: Study of gaseous acetone, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **197**, 177-189.

Dans cette étude, une charge égale à environ 600 mg de TiO₂ Degussa P25 a été déposée sur une surface apparente de 300 cm² de *fibres de verre* correspondant ainsi à une densité superficielle d'environ 0,225 mg/cm². Le réacteur annulaire est traité comme un réacteur piston idéal ($J > 10$).

I. Transfert de masse externe et interne

A. Transport externe

Considérons un grain de catalyseur dans un lit fixe parcouru par un courant convectif de fluide. La densité de flux de matière N_D entre le fluide et la surface, à travers la couche limite entourant le grain (Fig. 1), peut se mettre sous la forme suivante (Villiermaux, 1993) :

$$N_D = k_D (C - C_s) \quad (1)$$

Où k_D représente un coefficient de transfert externe en m/s qui dépend du régime d'écoulement, C la concentration du fluide extérieur baignant le grain et C_s la concentration à la surface du catalyseur. Les ouvrages de cinétique physique proposent des corrélations adaptées à chaque cas pour prévoir la conductance de transfert de matière k_D . Un exemple est donné ci-dessous (Chen *et al*, 2001) :

$$k_D = 3,49 \times 10^{-7} \text{ Re}^{0,77} \quad (2)$$

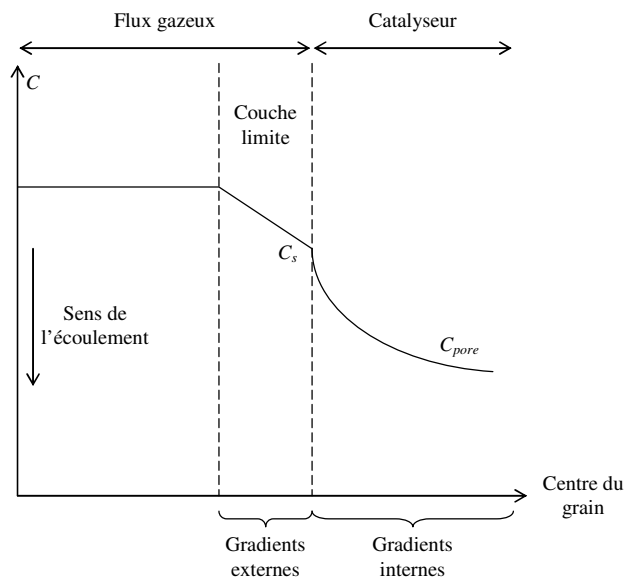


Fig. 1 : Illustration des gradients externes et internes pouvant apparaître dans le cas d'une réaction de catalyse hétérogène. C : concentration dans le flux gazeux, C_s : concentration à la surface du catalyseur et C_{pore} : concentration dans les pores du catalyseur.

Le coefficient de transfert externe k_D augmente parallèlement avec la turbulence du flux gazeux (nombre de Reynolds). Lorsque la vitesse chimique est trop importante, le transport des espèces vers la surface peut devenir l'étape limitante. Une bonne agitation permet de prévenir la limitation par le transfert de masse externe. Lorsque l'influence du transfert de masse est significative, la vitesse de photodégradation r du polluant augmente avec le débit volumique alors que le temps de contact diminue (Zhang *et al.*, 2006). L'effet du transfert de masse externe du catalyseur a été examiné en utilisant différents débits volumiques Q_v allant de 150 à 300 mL/min. La vitesse de photodégradation de l'acétone est exprimée par unité de volume apparent du réacteur. Pour un réacteur piston ($J > 10$), la vitesse de consommation de l'acétone est définie par l'expression suivante :

$$r_s = - \frac{d[\text{Acétone}]_s}{d\left(\varepsilon \frac{V}{Q_v}\right)} \quad (3)$$

Où r_s représente la vitesse de photodégradation de l'acétone, $[\text{Acétone}]_s$ la concentration d'acétone en sortie de réacteur, Q_v le débit volumique, ε le taux de vide offert au fluide gazeux et V le volume total du photoréacteur. En absence de limitation par le transfert externe, la vitesse de réaction dans un réacteur à lit fixe ne dépend pas du débit volumique. D'après la Fig. 2, la vitesse de photodégradation de l'acétone est directement obtenue par la pente de la droite. Aucune différence significative concernant la vitesse de dégradation n'a été observée sous nos conditions expérimentales avec la gamme de débits volumiques étudiée. Par conséquent, la vitesse de réaction n'est pas cinétiquement limitée par le transfert de matière externe ($C \approx C_s$). Le support photocatalytique en fibres de verre favorise l'absence de toute limitation par le transfert de matière externe par l'instauration de turbulences au sein de cette configuration annulaire.

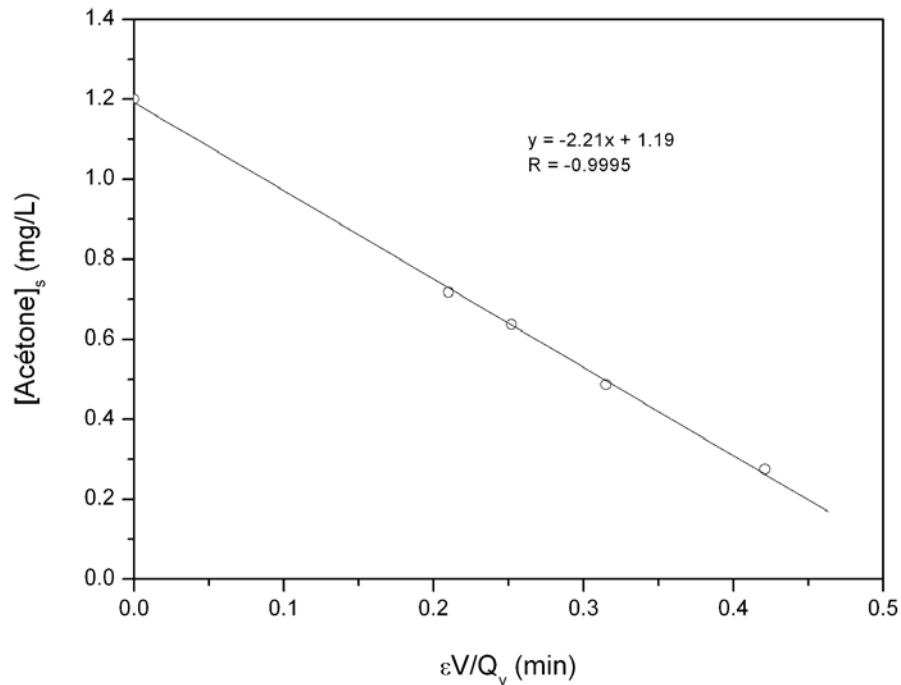


Fig. 2 : Effet du débit volumique sur la vitesse de photodégradation de l'acétone. Conditions opératoires : éclairage incident, $I_0 = 1,7 \text{ mW/cm}^2$; humidité relative, HR = 10% ; température du photoréacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; concentration initiale, $C_0 = 1,2 \text{ mg/L}$; teneur en oxygène, air (20 vol% O_2).

B. Transport interne

La présence d'une limitation par le transfert de masse interne ($C_s \gg C_{pore}$) peut être mise en évidence par le module de Weisz adimensionnel φ' qui est un module de Thiele modifié. Le module de Weisz φ' est essentiellement basé sur des paramètres observables et son expression est donnée par l'équation suivante (Villermaux, 1993) :

$$\varphi' = \frac{\bar{r} \cdot L^2}{D_e C_s} \quad \text{avec} \quad D_e = \frac{\varepsilon_p D}{\tau_p} \quad (4)$$

Où \bar{r} représente la vitesse expérimentale moyenne par unité de volume de catalyseur, L la dimension caractéristique du dépôt, D_e la diffusivité effective du COV dans le solide poreux, D le coefficient de diffusion du COV dans l'air, ε_p la porosité interne du grain de catalyseur ($\varepsilon_p \approx 0,5$ pour le TiO_2 Degussa P25), τ_p la tortuosité des pores du grain de catalyseur (d'après Doucet *et al* (2006), $\tau_p \approx 3$) et C_s la concentration moyenne à la surface du catalyseur qui est égale à la concentration moyenne au sein du réacteur en

absence de limitation par le transfert externe ($C_s \approx C$). Une étude précédente a montré que le catalyseur sur le support en fibres de verre était constitué d'agrégats isolés de TiO_2 d'un diamètre d'environ 5–10 μm . Le coefficient de diffusion D dans l'air pour l'acétone a été évalué à $9,42 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Après calcul, ϕ' a été estimé à environ $6,05 \times 10^{-5}$ pour la dégradation photocatalytique de l'acétone au sein du réacteur annulaire (Annexe IV-1). Il est généralement admis qu'une limitation par le transfert de masse interne apparaît lorsque $\phi' \gg 1$. Par conséquent, il n'y a pas de limitation par le transfert de masse interne pour le support photocatalytique en fibres de verre puisque $\phi' \ll 1$.

Dans nos conditions opératoires, il n'y aurait donc pas de limitation diffusionnelle externe et interne. La cinétique est donc contrôlée par la réaction (régime cinétique chimique).

II. Influence de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale en polluant C_0 sur la vitesse de photodégradation de l'acétone a été étudié de 0,29 à 1,73 mg/L soit de 117 à 700 ppm(v). En photocatalyse, les cinétiques de photodégradation sont généralement représentées par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH). La vitesse de photodégradation r d'un polluant est alors représentée par l'expression suivante (Carp *et al*, 2004) :

$$r = k_{\text{deg}} \cdot \frac{K_{\text{LH}} C}{1 + K_{\text{LH}} C} \quad (5)$$

Où K_{LH} représente la constante d'adsorption (L/mg), C la concentration en acétone dans la phase gazeuse (mg/L) et k_{deg} une constante cinétique apparente (mg/min/L). Dans cette étude, la vitesse de réaction est exprimée par unité de volume apparent du réacteur. L'importance de l'adsorption d'un substrat sur un photocatalyseur donné peut être évaluée par l'utilisation du modèle cinétique de LH, en considérant que l'adsorption des intermédiaires de réaction et des produits est négligeable. Dans notre cas, aucun sous-produit n'a été détecté par le FID pendant l'oxydation photocatalytique de l'acétone. Le

réacteur annulaire a été caractérisé par une cascade de vingt-six mélangeurs en cascade ($J = 26$) assimilable ainsi à un réacteur piston idéal puisque $J > 10$. Par conséquent, le bilan de matière au sein du photoréacteur annulaire est donné par la relation suivante :

$$r = -\frac{dC}{d\left(\varepsilon \frac{V}{Q_v}\right)} = k_{\text{deg}} \cdot \frac{K_{\text{LH}}C}{1 + K_{\text{LH}}C}$$

(628)

Où V représente le volume total du photoréacteur, Q_v le débit volumique et ε la fraction de vide offerte au fluide gazeux. L'intégration de l'Eq. (6) est uniquement possible en absence de limitation par le transfert de masse, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de différence significative de la concentration entre la phase gazeuse et la surface du catalyseur. Par réarrangement et intégration de l'Eq. (6), les expressions ci-dessous sont obtenues :

$$\frac{1}{k_{\text{deg}} K_{\text{LH}}} \int_{C_0}^{C_s} C^{-1} dC + \frac{1}{k_{\text{deg}}} \int_{C_0}^{C_s} dC = -\frac{\varepsilon}{Q_v} \int_0^V dV \quad (7)$$

$$\frac{1}{k_{\text{deg}} K_{\text{LH}}} \ln\left(\frac{C_s}{C_0}\right) + \frac{1}{k_{\text{deg}}} (C_s - C_0) = -\varepsilon \frac{V}{Q_v} \quad (8)$$

L'Eq. (8) peut être écrite en introduisant la conversion en polluant $X = 1 - C_s/C_0$:

$$\frac{1}{k_{\text{deg}} K_{\text{LH}}} \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) + \frac{1}{k_{\text{deg}}} (C_0 X) = \varepsilon \frac{V}{Q_v} \quad (9)$$

$$\underbrace{\left[-\varepsilon \frac{V}{(Q_v C_0 X)}\right]}_y = \underbrace{\frac{1}{k_{\text{deg}} K_{\text{LH}}}}_a \underbrace{\left[\frac{\ln(1-X)}{C_0 X}\right]}_x - \underbrace{\frac{1}{k_{\text{deg}}}}_b \quad (10)$$

D'après la Fig. 3, la représentation graphique de $-\varepsilon V/(Q_v C_0 X)$ en fonction de $\ln(1-X)/(C_0 X)$ est linéaire (Eq. 10), permettant ainsi la détermination des constantes k_{deg} et K_{LH} . D'après cette optimisation les constantes k_{deg} et K_{LH} obtenues sont respectivement égales à 2,63 mg/min/L et 8,16 L/mg. Il est alors possible de prédire la conversion du polluant pour une concentration initiale donnée par résolution de l'Eq. (9).

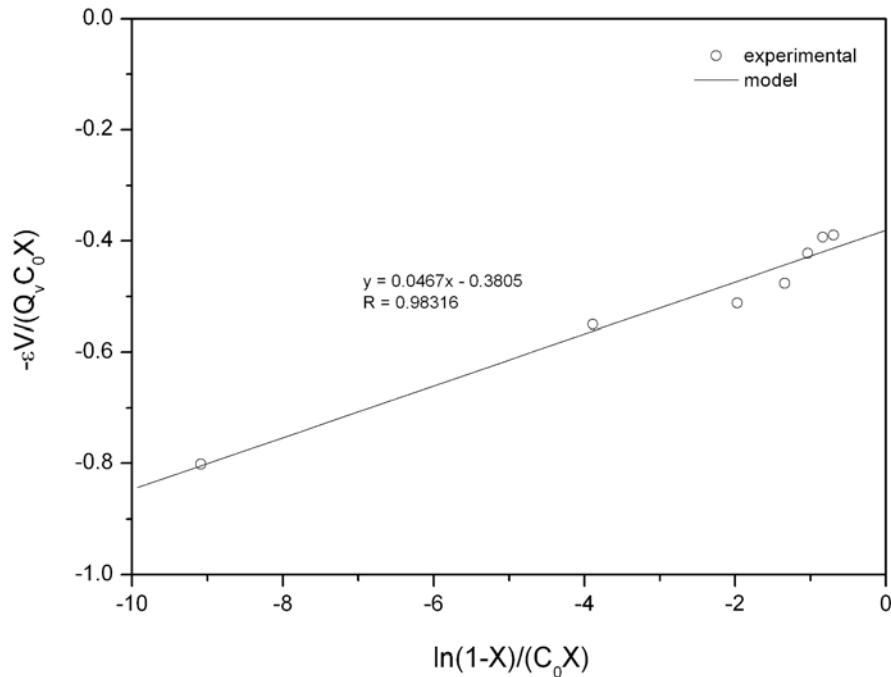


Fig. 3 : Représentation graphique de $-\varepsilon V/(Q_v C_0 X)$ en fonction de $\ln(1-X)/(C_0 X)$.

L'effet de la concentration initiale sur la conversion et sur la vitesse de dégradation photocatalytique de l'acétone est représenté sur la Fig. 4. A faible adsorption ou à faible concentration, r est égale à $k_{deg}K_{LH}C$ correspondant à une cinétique de 1^{er} ordre. En revanche, à forte adsorption ou à forte concentration, r est égale à k_{deg} (cinétique d'ordre 0). Ce comportement est en accord avec le modèle de LH proposé par Ibrahim and Lasa (2004), Kim and Hong (2002) et Kim *et al* (2002) pour l'oxydation photocatalytique de ce même polluant.

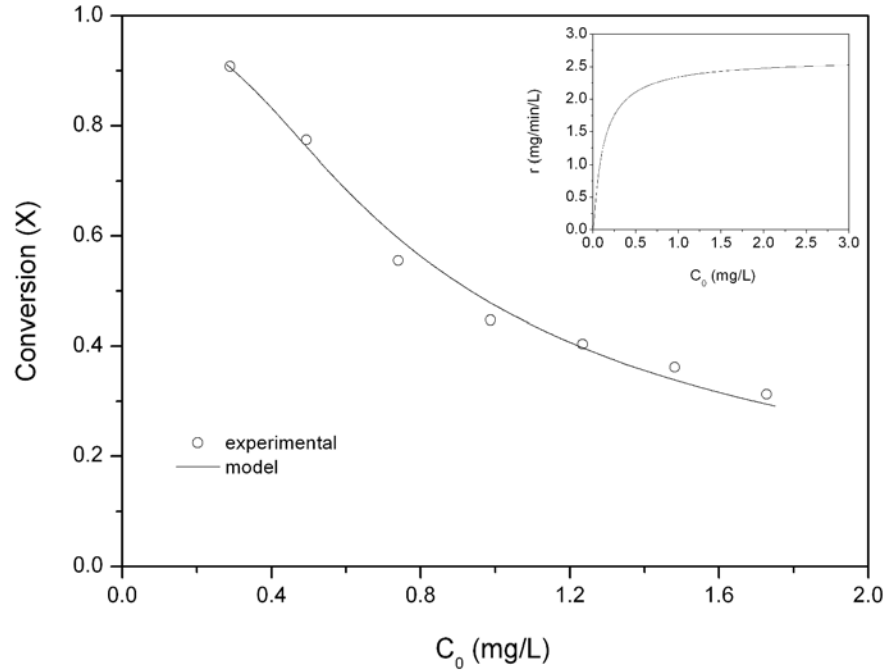


Fig. 4 : Effet de la concentration initiale sur la conversion de l'acétone. Conditions opératoires : éclairage incident, $I_0 = 1,7 \text{ mW/cm}^2$; humidité relative, $HR = 10\%$; température du photoréacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; débit volumique total, $Q_v = 300 \text{ mL/min}$; teneur en oxygène, air (20 vol% O_2).

III.Effet de l'éclairage incident

L'effet de l'éclairage incident sur la dégradation photocatalytique de l'acétone a été étudié de 0,21 à 3,94 mW/cm^2 . La transmission de la lumière au sein du réacteur annulaire est atténuée par dissolution de nigrosine solide en solution aqueuse au sein du bain thermostaté permettant la régulation en température du réacteur. L'éclairage incident émis par le tube fluorescent a été vérifié par l'utilisation d'un radiomètre (VLX-365) muni d'une cellule sensible à 365 nm. D'après Wang *et al* (1998), la constante cinétique de dégradation k_{deg} est fonction de l'éclairage incident comme ci-dessous :

$$k_{\text{deg}} = k'' \cdot I_0^\alpha \quad (11)$$

Où k'' est une constante indépendante de l'éclairage incident, I_0 l'éclairage incident et α un ordre cinétique concernant I_0 . En première approximation, nous avons seulement

considéré que la réaction se déroulait à la surface du support photocatalytique. Cependant, la réaction s'impose dans tout le volume du réacteur mais les contraintes du support en fibres de verre et sa non-homogénéité empêchent d'évaluer avec certitude l'éclairement au sein du lit photocatalytique. Le bilan de matière le long du réacteur annulaire est donné par l'équation suivante :

$$r = -\frac{dC}{d\left(\varepsilon \frac{V}{Q_v}\right)} = k'' \cdot I_0^\alpha \cdot \theta \quad \text{avec} \quad \theta = \frac{K_{LH}C}{1 + K_{LH}C} \quad (12)$$

Par intégration et réarrangement de l'Eq. (12), on obtient :

$$-\int_{C_0}^{C_s} dC = k'' \cdot I_0^\alpha \cdot \theta \cdot \left(\frac{\varepsilon}{Q_v}\right) \int_0^V dV \quad (13)$$

$$(C_0 - C_s) = k'' \cdot I_0^\alpha \cdot \theta \cdot \left(\varepsilon \frac{V}{Q_v}\right) \quad (14)$$

Où θ représente le taux de recouvrement de l'acétone à la surface du catalyseur. L'Eq. (14) peut être écrite par introduction de la conversion en polluant $X = 1 - C_s/C_0$:

$$C_0 X = I_0^\alpha \cdot \beta \quad \text{avec} \quad \beta = k'' \cdot \theta \cdot \left(\varepsilon \frac{V}{Q_v}\right) \quad (15)$$

D'après la Fig. 5, la représentation graphique de $\ln(C_0 X)$ en fonction de $\ln(I_0)$ est linéaire permettant ainsi la détermination de l'ordre cinétique α correspondant à la valeur de la pente de la droite ($\alpha = 0,38$). L'effet de l'éclairement incident sur la dégradation photocatalytique de l'acétone est représenté sur la Fig. 6. La vitesse de photodégradation de l'acétone suit une dépendance linéaire avec $I_0^{0,38}$ selon :

$$r = k'' \cdot \theta \cdot I_0^{0,38} \quad (16)$$

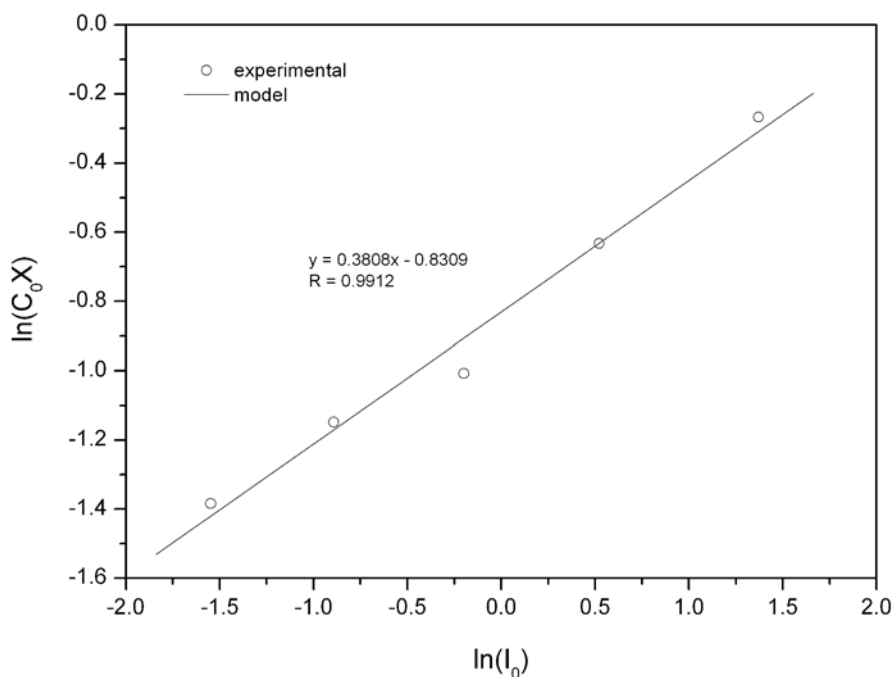


Fig. 5 : Représentation graphique de $\ln(C_0X)$ en fonction de $\ln(I_0)$.

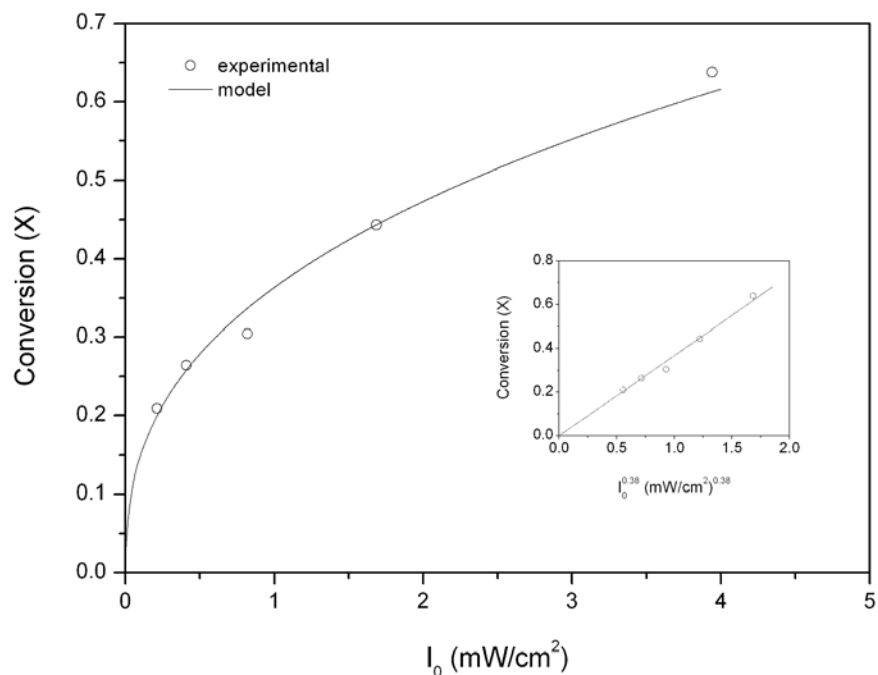


Fig. 6 : Effet de l'éclairement incident sur la conversion de l'acétone. Conditions opératoires : débit volumique total, $Q_v = 300$ mL/min ; humidité relative, HR = 10% ; température du photoréacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; concentration initiale, $C_0 = 1,2$ mg/L ; teneur en oxygène, air (20 vol% O₂).

Il est fréquemment rapporté que les valeurs de l'ordre cinétique α oscillent entre 0, $\frac{1}{2}$ et 1 dans la majorité des réactions photocatalytiques : $\alpha = 1$ à faible éclairement incident, $\alpha = \frac{1}{2}$ à éclairement incident modéré et $\alpha = 0$ à fort éclairement incident. Pour le régime d'ordre 1, les paires e^-/h^+ sont consommées plus rapidement par les réactions chimiques que par les phénomènes de recombinaison. Concernant le régime d'ordre $\frac{1}{2}$ la vitesse de formation des paires e^-/h^+ excède la vitesse d'oxydation photocatalytique, entraînant la recombinaison de celles-ci. Pour les régimes d'ordre 0, les réactions sont limitées par le transfert de matière (Choi *et al*, 2001; Wang and Ku, 2003). Dans notre cas, la vitesse de photodégradation pourrait être limitée par le transfert de matière externe et/ou interne puisque l'ordre cinétique α est inférieur à l'ordre $\frac{1}{2}$ ($\alpha = 0,38$). Chen and Chou (1993) ont étudié en présence de TiO_2 la photodécoloration de l'orange de méthyle en phase aqueuse. La réaction chimique était l'étape déterminant la vitesse dans ce système puisque les résistances au transfert de masse externe et interne étaient insignifiantes. Ces auteurs ont examiné l'effet de l'intensité lumineuse et ils ont observé que la vitesse initiale de réaction était proportionnelle à 0,25 par rapport à l'intensité lumineuse. Récemment, Rincon and Pulgarin (2003) ont mentionné qu'une corrélation non linéaire entre l'intensité lumineuse et la dégradation du polluant pourrait être due au fait qu'une génération excessive des radicaux $OH\bullet$ à fort éclairement entraîne leur recombinaison. Il a été montré dans le Chapitre III qu'un ordre cinétique α compris entre $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$ pouvait être dû à une recombinaison entre radicaux $OH\bullet$ sous l'influence de fortes irradiations. Dans notre cas, l'ordre cinétique obtenu ($\alpha = 0,38$) peut être attribué à une recombinaison mixte des paires e^-/h^+ et de radicaux hydroxyles $OH\bullet$ durant l'oxydation photocatalytique de l'acétone. Dans le chapitre précédent, un ordre cinétique ($\alpha = 0,34$) similaire a été trouvé lors de la dégradation photocatalytique de la méthyléthylcétone (MEK) en phase gazeuse.

IV. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact ($\varepsilon V/Q_v$) sur la dégradation photocatalytique de l'acétone a été étudié de 0,21 à 0,42 min. Dans cette étude, l'effet du temps de contact sur la conversion du réactif est réalisé par variation du débit volumique avec une

concentration constante en acétone ($C_0 = 1,2 \text{ mg/L}$). En considérant le modèle de LH où la vitesse de photodégradation r est proportionnelle au taux de recouvrement du polluant θ à la surface du catalyseur. Deux cas limites peuvent se dégager : (1) cinétique d'ordre 1 à faible concentration où $r = k_{\text{deg}}K_{\text{LH}}C$ et (2) cinétique d'ordre 0 à forte concentration où la vitesse de photodégradation est indépendante de la concentration $r = k_{\text{deg}}$.

- Cinétique d'ordre 1 :

$$r = -\frac{dC}{d\left(\varepsilon \frac{V}{Q_v}\right)} = k_{\text{deg}} K_{\text{LH}} C \quad (17)$$

Par intégration et réarrangement de l'Eq. (17), on obtient :

$$-\int_{C_0}^{C_s} C^{-1} dC = k_{\text{deg}} K_{\text{LH}} \left(\frac{\varepsilon}{Q_v}\right) \int_0^V dV \quad (18)$$

$$-\frac{1}{k_{\text{deg}} K_{\text{LH}}} \ln\left(\frac{C_s}{C_0}\right) = \left(\varepsilon \frac{V}{Q_v}\right) \quad (19)$$

L'Eq. (19) peut être écrite en introduisant la conversion en polluant $X = 1 - C_s/C_0$:

$$X = 1 - e^{-k_{\text{deg}} K_{\text{LH}} (\varepsilon V/Q_v)} \rightarrow \boxed{\text{ordre 1}} \quad (20)$$

A faible adsorption ou à faible concentration (cinétique d'ordre 1), la conversion du polluant est fonction du temps de contact et indépendante de la concentration initiale en polluant.

- Cinétique d'ordre 0 :

$$r = -\frac{dC}{d\left(\varepsilon \frac{V}{Q_v}\right)} = k_{\text{deg}} \quad (21)$$

Par intégration et réarrangement de l'Eq. (21), on obtient :

$$-\int_{C_0}^{C_s} dC = k_{\text{deg}} \left(\frac{\varepsilon}{Q_v}\right) \int_0^V dV \quad (22)$$

$$(C_0 - C_s) = k_{\text{deg}} \left(\varepsilon \frac{V}{Q_v}\right) \quad (23)$$

L'Eq. (23) peut être écrite en introduisant la conversion en polluant $X = 1 - C_s/C_0$:

$$X = \frac{k_{\text{deg}}}{C_0} \cdot (\varepsilon V/Q_v) \quad \rightarrow \quad \boxed{\text{ordre 0}} \quad (24)$$

A forte adsorption ou à forte concentration (cinétique d'ordre 0), la conversion du polluant est fonction du temps de contact et de la concentration initiale en polluant.

D'après la Fig. 7, la conversion en acétone augmente de 0,40 à 0,77 lorsque le temps de contact passe de 0,21 à 0,42 min (débit volumique diminuant de 300 à 150 mL/min). Lorsque la conversion du polluant augmente linéairement avec le temps de contact : ce comportement est attribué aux fortes concentrations (forte adsorption) où la vitesse de réaction est indépendante de la concentration (ordre 0 $\rightarrow X = k_{\text{deg}}/C_0 \cdot (\varepsilon V/Q_v)$) (Kim *et al*, 2007). En théorie, connaissant la constante de dégradation k_{deg} et la concentration initiale en polluant C_0 , la pente de la droite est évaluée à : $k_{\text{deg}}/C_0 = 2,63/1,20 = 2,19 \text{ min}^{-1}$. Expérimentalement, d'après la Fig. 7, une pente égale à $1,86 \text{ min}^{-1}$ est obtenue soit un écart d'environ 15% par rapport au cas théorique. Cette faible différence peut s'expliquer par le fait que le régime cinétique d'ordre 0 est sans doute atteint pour

des concentrations initiales en polluant plus importantes ($C_0 > 1,2$ mg/L). Néanmoins, le modèle linéaire spécifique au régime cinétique d'ordre 0 semble rendre compte de l'évolution de la conversion en fonction du temps de contact pour une concentration initiale de 1,2 mg/L. Pour des régimes cinétiques intermédiaires ($0 < n < 1$), lorsque les constantes k_{deg} et K_{LH} sont connues, il est alors possible de prédire avec plus de précision la conversion en acétone, pour une concentration initiale et un temps de contact donnés, par résolution de l'Eq. (9).

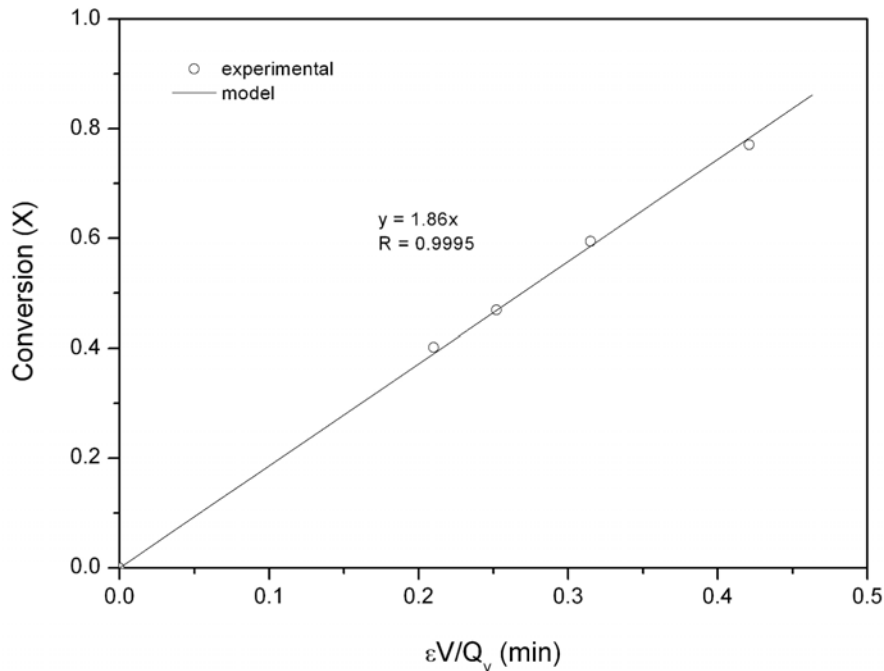


Fig. 7 : Effet du temps de contact sur la conversion de l'acétone. Conditions opératoires : éclaircissement incident, $I_0 = 1,7$ mW/cm² ; humidité relative, HR = 10% ; température du photoréacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; concentration initiale, $C_0 = 1,2$ mg/L ; teneur en oxygène, air (20 vol% O₂).

V. Effet de l'humidité relative

La présence d'humidité en phase gazeuse permettrait dans certains cas d'accroître significativement l'oxydation photocatalytique de certains polluants organiques (Kim and Hong, 2002; Kim *et al*, 2002; Shifu *et al*, 1998). Les molécules d'eau peuvent être transformées en radicaux hydroxyles (OH•) par réaction avec les lacunes photogénérées (h^+) selon la réaction suivante :



Les radicaux hydroxyles (OH•) constituent des oxydants très forts et ils peuvent ainsi augmenter la conversion en acétone en présence de vapeur d'eau. Cependant, des taux d'humidité trop importants peuvent entraîner une diminution de la conversion en acétone induite par une possible compétition d'adsorption entre le polluant et les molécules d'eau à la surface du catalyseur. Ce comportement a été largement mentionné par plusieurs auteurs lors de l'oxydation photocatalytique de l'acétone (Kim and Hong, 2002; Vorontsov *et al*, 1999). Kim and Hong (2002) ont examiné l'effet de différentes concentrations de vapeur d'eau montrant que l'addition de molécules d'eau provoquait une diminution de la vitesse de dégradation photocatalytique de l'acétone. Dans ce cas, la vapeur d'eau perturbe l'adsorption des molécules d'acétone à la surface du catalyseur. De plus, une accumulation graduelle de molécules d'eau sur la surface de TiO₂ peut bloquer les sites actifs d'adsorption pour l'acétone. Afin d'examiner l'effet du taux d'humidité sur la conversion de l'acétone, plusieurs expériences ont été réalisées à différentes humidités relatives (de 0 à 30%). D'après la Fig. 8, une augmentation de l'humidité relative ne semble pas avoir d'effet significatif sur la conversion de l'acétone mettant ainsi en évidence qu'il n'existerait pas de compétition d'adsorption entre les molécules d'eau et d'acétone en présence de ce support photocatalytique (fibres de verre + P25). Le même comportement a été observé, dans une étude précédente, pour l'oxydation photocatalytique de la méthyléthylcétone en présence d'un support photocatalytique similaire (Chapitre III). Le système expérimental utilisé ne permet pas de délivrer des taux d'humidité supérieurs à 30%. Vorontsov *et al* (1999) ont étudié l'effet de l'humidité allant de 700 à 20 400 ppm(v) sur la vitesse de dégradation photocatalytique de l'acétone. Ces auteurs ont mentionné une forte diminution de la vitesse de réaction avec des taux d'humidité compris entre 700 et 12 500 ppm(v). Dans notre étude, l'effet de l'humidité sur la conversion en acétone a été examiné de 0 à 30% d'humidité relative correspondant à une concentration d'environ 13 000 ppm(v). Dans ce cas, la gamme d'humidité relative mise en œuvre semble être suffisante afin de mettre en évidence une éventuelle compétition d'adsorption entre le polluant et les molécules d'eau à la surface du catalyseur.

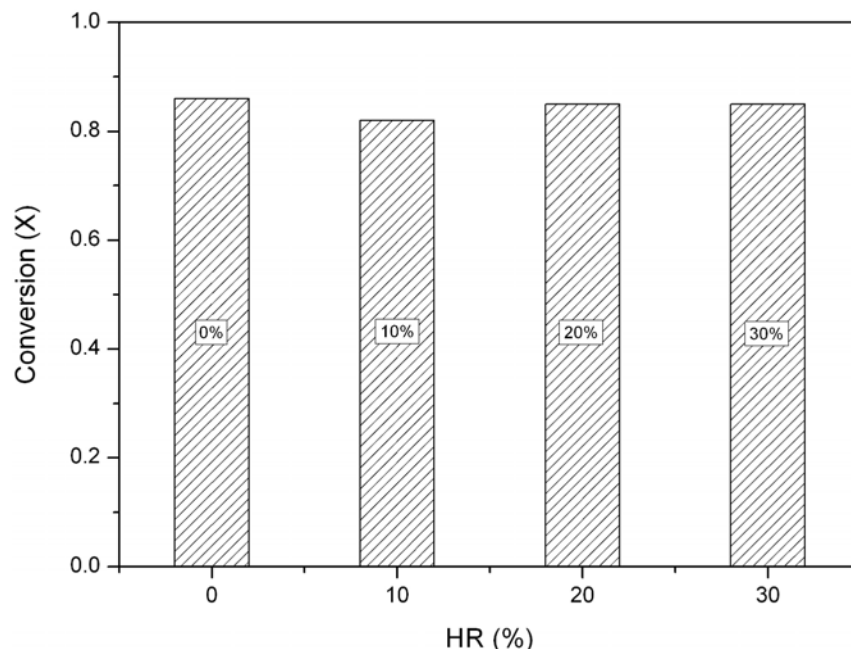


Fig. 8 : Effet de l'humidité relative sur la conversion en acétone. Conditions opératoires : débit volumique, $Q_v = 140$ mL/min ; température du photoréacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; éclairage incident, $I_0 = 1,7$ mW/cm² ; concentration initiale, $C_0 = 1,2$ mg/L ; teneur en oxygène, air (20 vol% O₂).

VI. Produits intermédiaires de la réaction

A. Identification des sous-produits de l'acétone

L'identification et la quantification des sous-produits de la réaction sont particulièrement nécessaires puisque ceux-ci sont potentiellement plus toxiques pour la santé humaine que le polluant initial. Dans notre étude, aucun intermédiaire gazeux n'a été détecté par FID à la sortie du réacteur, pouvant suggérer ainsi une minéralisation quasi-totale a priori.

Afin d'identifier les sous-produits très minoritaires de la réaction d'oxydation photocatalytique de l'acétone, ceux-ci ont été condensés dans un piège réfrigéré placé en sortie de réacteur. Un mélange d'éthanol et d'azote liquide permet d'obtenir une température d'environ -50°C afin d'accumuler pendant 90 min les sous-produits minoritaires en sortie de réacteur. Cette mixture a été choisie afin de prévenir le piégeage de l'oxygène gazeux (bp = -183°C) qui pourrait éventuellement obstruer la

circulation du flux gazeux. Le processus photocatalytique a été réalisé sous atmosphère sèche afin d'éviter l'accumulation d'eau dans le piège. De plus, dans le chapitre précédent, nous avons montré que la production d'intermédiaires gazeux semblait être plus importante sous atmosphère « sèche » lors de l'oxydation photocatalytique de la méthyléthylcétone. Après accumulation, un volume restreint de solvant (~ 600 µL d'acétone pure) a été utilisé pour récupérer les sous-produits piégés. Ensuite, une portion de la phase liquide (1 µL) a été injectée directement dans le GC/MS avec les conditions opératoires suivantes : colonne analytique, HP Plot Q (30 m × 0,32 mm i.d.) ; gaz vecteur, hélium à 1,5 mL/min ; programmation en température, 40°C pendant 10 min, 5°C min⁻¹ et 240°C pendant 10 min ; température de l'injecteur, 250°C (split = 4,5 mL/min) ; volume injecté, 1 µL ; détecteur, MSD³ à 250°C. Dans cette étude, l'acétaldéhyde, l'alcool méthylique, l'alcool isopropylique, la méthyléthylcétone, l'acétate d'éthyle, l'acide acétique, l'oxyde de mésityle et l'alcool diacétone ont été identifiés comme les principaux intermédiaires dans la phase gazeuse. La [Fig. 9](#) montre les chromatogrammes de l'effluent obtenus après oxydation photocatalytique de l'acétone. L'acétaldéhyde, l'alcool méthylique, l'alcool isopropylique, la méthyléthylcétone, l'acétate d'éthyle, l'acide acétique, l'oxyde de mésityle et le diacétone-alcool ont été détectés respectivement aux temps de rétention de 18.9, 19.5, 30.5, 34.4, 35.1, 38.3, 44.3 et 48.2 min. L'abondance relative des sous-produits semble avoir l'ordre suivant : diacétone-alcool > acide acétique > méthyléthylcétone > alcool méthylique > autres sous-produits. Les pics d'élution localisés aux temps de rétention de 37.1 et 37.9 min n'ont pas pu être identifiés. Ces sous-produits sont présents à très faibles concentrations et leur quantification est impossible. Aucun phénomène de désactivation n'a été reporté durant l'oxydation photocatalytique de l'acétone. Notre photoréacteur annulaire n'est pas équipé d'un système de chauffage permettant la désorption de sous-produits éventuels encore fortement adsorbés à la surface de TiO₂. [Schmidt *et al* \(2007\)](#), [Xu and Raftery \(2001\)](#) ont identifié le diacétone-alcool, l'oxyde de mésityle, l'oxyde de propylène et l'acide acétique comme les principaux produits intermédiaires à la surface de TiO₂. De plus, [Coronado *et al* \(2003\)](#) ont également observé par FTIR (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) la présence de

³ Mass Selective Detector

sous-produits à la surface de TiO_2 tels que l'acide acétique, l'acétaldéhyde ou encore l'acide formique.

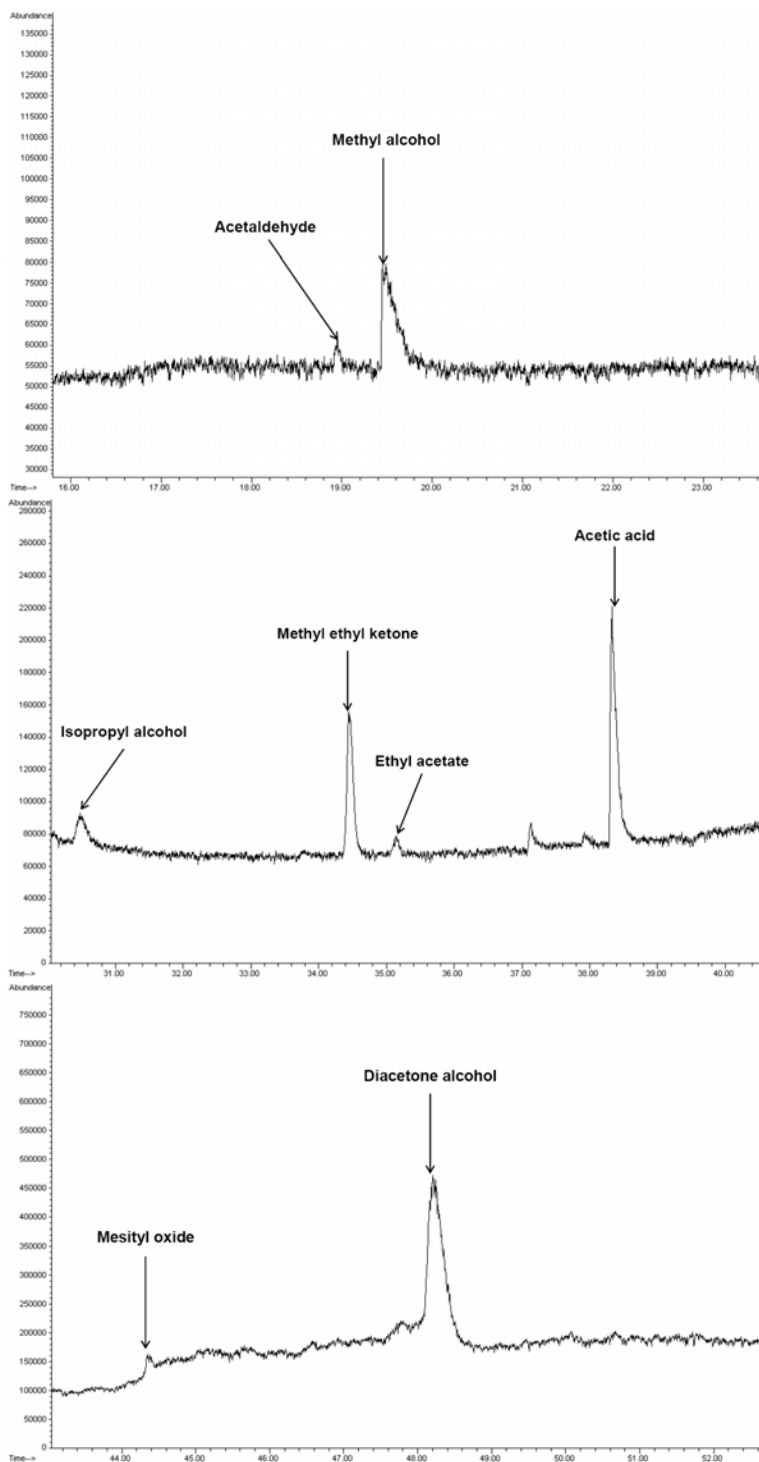


Fig. 9 : Chromatogrammes de l'effluent gazeux obtenus après accumulation par GC/MS après oxydation photocatalytique de l'acétone.

B. Mécanisme de dégradation photocatalytique de l'acétone

Des réactions en chaîne initiées par des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\bullet$) peuvent engendrer la dégradation photocatalytique de l'acétone par intervention de métathèses, d'additions, de β -scissions, de terminaisons etc. Sous irradiation ($h\nu \geq E_g$), un électron de la bande de valence peut être éjecté sur la bande de conduction (e^-_{cb}) en générant une lacune positive (h^+_{vb}). Les lacunes positives peuvent oxyder les molécules d'eau adsorbées à la surface de TiO_2 en générant des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\bullet$) : $h^+_{vb} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}\bullet + \text{H}^+$. L'acétone peut réagir avec des radicaux hydroxyles à la surface du catalyseur pour former un radical carbonyle diméthyle ($\text{H}_2\text{C}\bullet\text{-CO-CH}_3$) via une réaction de métathèse (abstraction d'un atome d'hydrogène). On peut noter que les mêmes mécanismes sont envisageables en phase gazeuse. Ce radical carbonyle diméthyle peut se décomposer par β -scission (rupture d'une liaison C-C en position β du point radicalaire) pour former un radical méthyle ($\bullet\text{CH}_3$) et un cétène ($\text{H}_2\text{C=C=O}$) comme illustrée dans la Fig. 10. A faible température, les β -scissions des liaisons C-C sont prédominantes puisque l'énergie de liaison d'une liaison C-C (~ 85 kcal/mol) est plus faible que l'énergie de liaison C-H (~ 100 kcal/mol). La formation de l'acide acétique s'explique par la réaction d'addition entre un radical hydroxyle et un cétène en formant $\text{H}_2\text{C}\bullet\text{-COOH}$. Ce radical peut réagir avec l'acétone (μH) ou avec la surface de TiO_2 (TiOH) pour produire l'acide acétique. Le radical méthyle ($\bullet\text{CH}_3$) peut se combiner avec $\text{OH}\bullet$ et $\text{H}_2\text{C}\bullet\text{-COOH}$ pour produire respectivement l'alcool méthylique (CH_3OH) et la méthyléthylcétone ($\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CO-CH}_3$). En photocatalyse, [Guillard \(2000\)](#) a mentionné des combinaisons possibles entre radicaux alkyles. Dans le chapitre précédent, nous avons rapporté que l'acétaldéhyde peut se former par l'intervention d'un radical carbonyle éthyle ($\text{H}_3\text{C}\bullet\text{-C=O}$) lors de l'oxydation photocatalytique de la méthyléthylcétone. [Raillard et al \(2004a\)](#) ont mentionné la formation éventuelle d'esters durant le processus photocatalytique. Le radical carbonyle éthyle peut réagir avec le dioxygène (O_2) de l'air pour former le radical peroxy carbonyle éthyle ($\text{H}_3\text{C-C(O)OO}\bullet$) qui peut se convertir en radical acétate ($\text{H}_3\text{C-C(O)O}\bullet$). La formation d'acétate d'éthyle peut être attribuée à la réaction entre le radical acétate et le radical éthyle (Fig. 10).

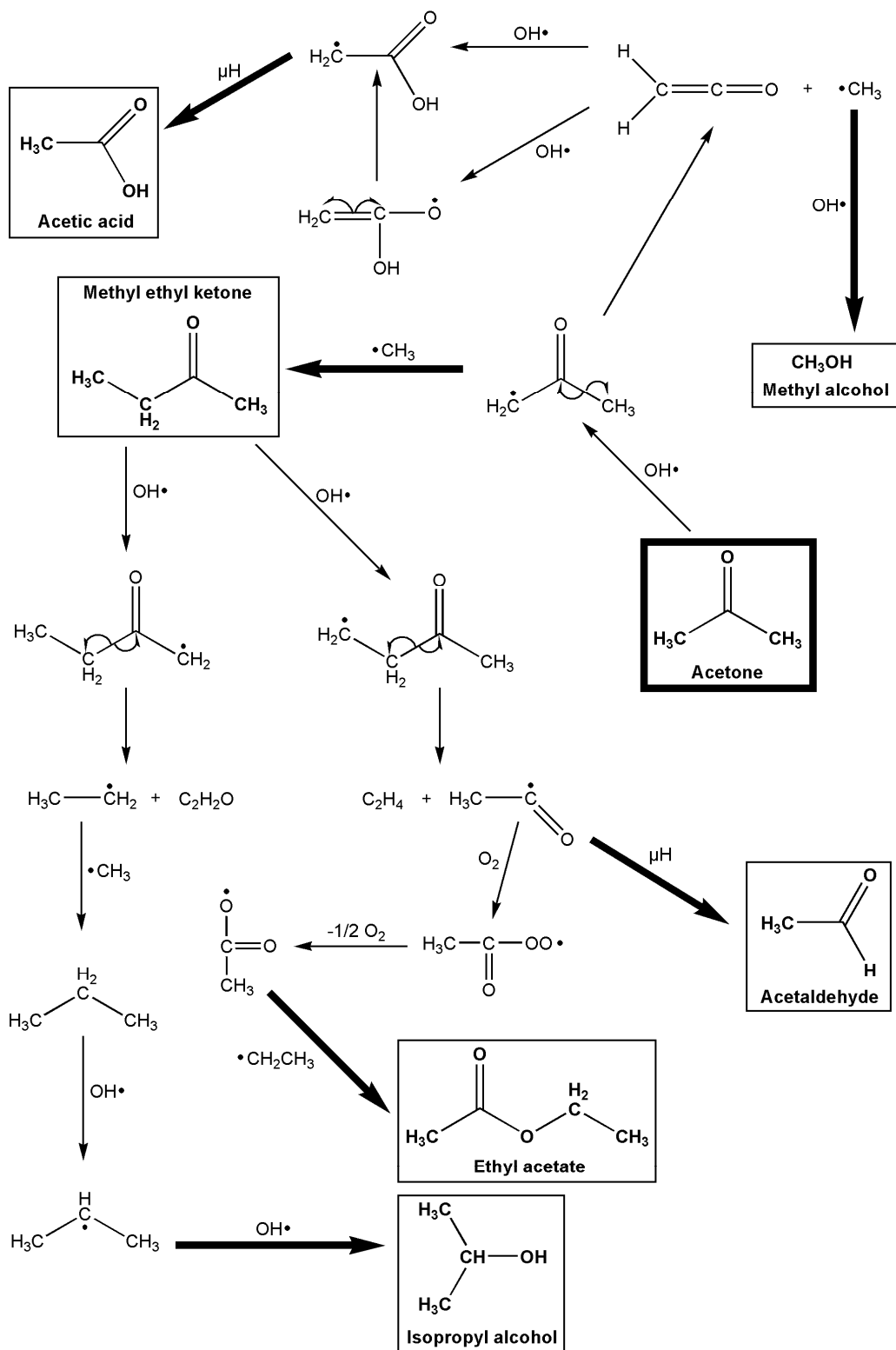


Fig. 10 : Mécanisme de dégradation photocatalytique de l'acétone : réactions initiées par $\text{OH}\cdot$. Voies de formation possibles de l'alcool méthylique, de l'acide acétique, de la méthyléthylcétone, de l'acétaldéhyde, de l'acétate d'éthyle et de l'alcool isopropylique. Les principaux sous-produits identifiés par GC/MS sont marqués en gras et encadrés. Acétone = $\mu\text{H} = \text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$.

Un radical éthyle ($C_2H_5\bullet$) peut être produit durant l'oxydation photocatalytique de la méthyléthylcétone. Ce radical éthyle peut se combiner avec le radical méthyle ($\bullet CH_3$) pour former le propane. Celui-ci peut être attaqué par un radical hydroxyle pour donner un radical propyle ($H_3C-HC\bullet-CH_3$) par métathèse, qui peut ensuite se combiner avec $OH\bullet$ pour produire l'alcool isopropylique (Fig. 10).

Le radical carbonyle diméthyle ($H_2C\bullet-CO-CH_3$) précédemment décrit peut s'additionner à l'acétone en formant $H_3C-C(O)-CH_2-C(CH_3)_2-O\bullet$ qui peut réagir ensuite avec l'acétone (μH) par métathèse en produisant le diacétone-alcool selon la Fig. 11. La formation de l'oxyde de mésityle peut être attribuée au produit de la déshydratation du diacétone-alcool.

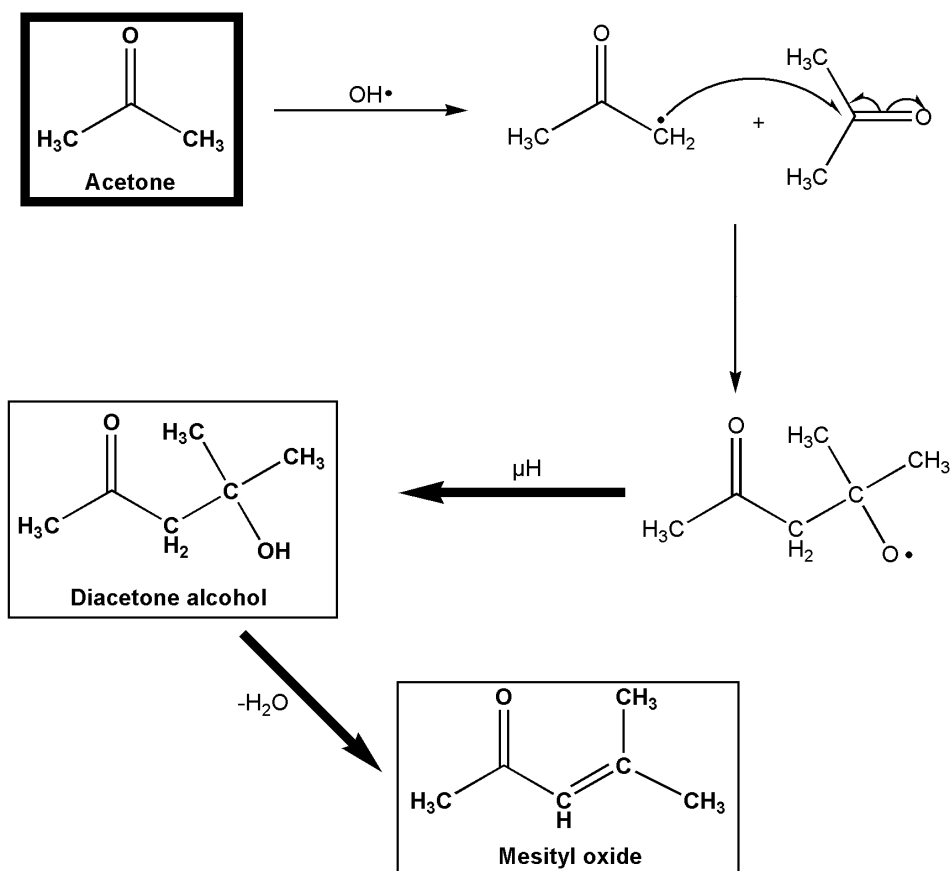


Fig. 11 : Mécanisme de dégradation photocatalytique de l'acétone : réactions initiées par $OH\bullet$. Voies de formation possibles du diacétone-alcool et de l'oxyde de mésityle. Les principaux sous-produits identifiés par GC/MS sont marqués en gras et encadrés. Acétone = $\mu H = H_3C - CO - CH_3$.

Le diacétone-alcool peut être également produit par une réaction d'aldolisation (Fig. 12) qui constitue une réaction organique dans laquelle un anion « énolate » réagit avec un composé carbonylé pour former un β-hydroxyaldéhyde ou une β-hydroxycétone. L'anion « énolate » peut être formé par réaction chimique entre l'acétone et un groupement hydroxyle (OH⁻_{ads}) adsorbé à la surface de TiO₂. Les groupements hydroxyles peuvent être formés par la réaction suivante :



Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) peut être généré à partir de OH[•] et HO₂[•] comme ci-dessous :



La formation d'oxyde de mésityle peut être attribuée au produit de la déshydratation du diacétone-alcool.

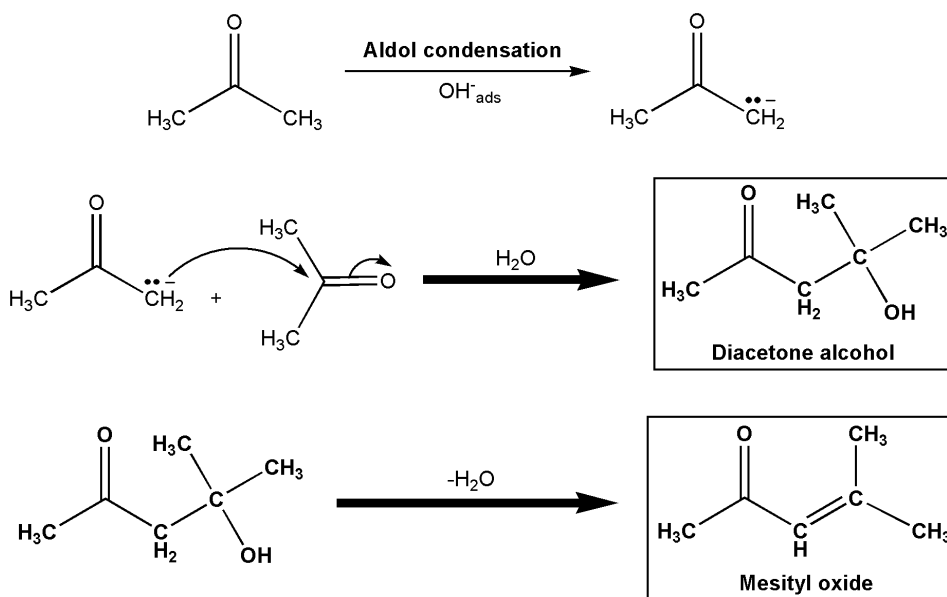


Fig. 12 : Mécanisme de dégradation photocatalytique de l'acétone : aldolisation. Les principaux sous-produits identifiés par GC/MS sont marqués en gras et encadrés.

Le mécanisme proposé de dégradation photocatalytique de l'acétone rend compte de la formation des intermédiaires produits en très faibles concentrations après oxydation photocatalytique. Dans cette étude, nous avons uniquement proposé un mécanisme de dégradation non-exhaustif afin d'expliquer la formation des sous-produits très minoritaires dans la phase gazeuse après accumulation. Les intermédiaires de la réaction peuvent être ensuite dégradés en CO₂ via plusieurs étapes successives dont les schémas réactionnels ne sont pas explicités ici. Récemment, [Tatsuma *et al* \(2002; 2001; 1999\)](#) ont mentionné une possible réaction homogène en photocatalyse par diffusion de OH•, HO₂•, H₂O₂ depuis la surface de TiO₂ vers la phase gazeuse. Une équipe japonaise a récemment mis en évidence par LIF (laser induced fluorescence) la présence de radicaux hydroxyles OH• dans la phase gazeuse ([Murakami *et al*, 2007; Murakami *et al*, 2006](#)). Nous avons obtenu des résultats similaires lors d'une collaboration avec le Dr Christa Fittschen du PC2A à Lille (Chapitre VI).

Conclusion du Chapitre IV

Une dégradation photocatalytique efficace de l'acétone a été observée en présence du support en fibres de verre imprégné de TiO₂ Degussa P25. Aucune limitation par le transfert de matière externe et/ou interne n'a été mise en évidence dans nos conditions opératoires. Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood permet de reproduire de façon satisfaisante les données expérimentales. La vitesse d'oxydation photocatalytique de l'acétone augmente avec l'éclairement incident selon $I_0^{0.38}$. L'ordre cinétique obtenu ($1/4 < \alpha < 1/2$) est attribué à une recombinaison des paires e^-/h^+ et de radicaux hydroxyles durant le processus photocatalytique. Aucune influence significative de l'humidité sur la conversion de l'acétone n'a été observée. Les sous-produits de la réaction ont été détectés par GC/MS après accumulation à - 50°C pendant 90 min. Après identification des intermédiaires, un mécanisme détaillé de dégradation photocatalytique de l'acétone est proposé afin d'expliquer la formation des sous-produits minoritaires dans la phase gazeuse. Dans l'Annexe IV-2, la mécanique des fluides numérique, par l'intermédiaire du logiciel Comsol Multiphysics, a été couplée à la réaction hétérogène pour mettre en évidence la performance du réacteur annulaire photocatalytique. Plusieurs paramètres

numériques et expérimentaux ont été confrontés tels que la distribution des temps de séjour et les concentrations en polluant.

Chapitre V

Dégradation photocatalytique du 1-propanol

Le 1-propanol se présente sous la forme d'un liquide incolore et d'odeur comparable à celle de l'éthanol. Les principales applications du 1-propanol sont les suivantes (INRS, 2004b) :

- Solvant pour huiles végétales, gommages naturelles, résines... ;
- Intermédiaire de synthèse ;
- Agent dégraissant ;
- Cirages ;
- Liquides pour freins ;
- Antiseptique,...

Sous forme de vapeurs, le 1-propanol provoque une irritation des yeux, du nez et de la gorge. Le seuil d'irritation serait d'environ 400 ppm pour une exposition de 3 à 5 min chez des sujets sains et inaccoutumés. Le seuil de détection olfactif serait chez les mêmes sujets d'environ 30 ppm (80 g/m³). En cas d'inhalation de concentrations atmosphériques plus importantes, il peut apparaître des nausées, des vertiges, des céphalées et, au maximum, des effets dépressifs du système nerveux central. Des valeurs limites indicatives de moyenne d'exposition pondérée (8 h/jour ; 40 h/semaine) ont été établies pour le 1-propanol : en France, 200 ppm (500 mg/m³) (INRS, 2004b).

Le 1-propanol gazeux peut être dégradé dans l'atmosphère par réaction avec des radicaux hydroxyles OH• produits photochimiquement. Par conséquent, l'oxydation photocatalytique de ce COV apparaît comme une éventuelle méthode d'élimination (Peral and Ollis, 1997). L'oxydation photocatalytique des alcools est bien connue pour la production de sous-produits en phase gazeuse ou à la surface du catalyseur (Arana *et al*, 2004a; Arana *et al*, 2004b). Nimlos *et al* (1996) ont étudié la dégradation photocatalytique de l'éthanol en phase gazeuse et ils ont établi le mécanisme non exhaustif de dégradation suivant :

Ethanol → acétaldéhyde → acide acétique → formaldéhyde → acide formique → dioxyde de carbone

Chen *et al* (1999a; 1999b) et Arana *et al* (2006) ont révélé que l'acide carboxylique correspondant apparaissait comme un intermédiaire de l'alcool considéré. Benoit-Marquie *et al* (2000) ont proposé le mécanisme de dégradation suivant durant l'oxydation photocatalytique du 1-butanol :

1-butanol → butanal → acide butanoïque → propionaldéhyde et 1-propanol

Dans la première partie de ce chapitre, plusieurs paramètres cinétiques (concentration initiale en polluant, éclairement incident, temps de contact et humidité relative) ont été testés sur l'efficacité photocatalytique de dégradation du 1-propanol. Le réacteur a été modélisé par une cascade de dix huit mélangeurs parfaits en série ($J = 18$) (Chapitre II) permettant ainsi de prédire la conversion en polluant et les concentrations des sous-produits en sortie de réacteur. Un modèle cinétique à « deux sites d'adsorption » a été développé en prenant en compte une possible compétition d'adsorption entre le 1-propanol et d'autres espèces carbonées oxygénées. Dans la seconde partie, un mécanisme non exhaustif de la dégradation photocatalytique du 1-propanol a été proposé permettant ainsi d'expliquer la formation des sous-produits majoritaires en phase gazeuse. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication : G. Vincent, P.M. Marquaire, O. Zahraa, 2009, Photocatalytic degradation of gaseous 1-propanol using an annular reactor : Kinetic modelling and pathways, *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 1173-1181.

Pour cette étude, une charge égale à environ 38 mg de TiO_2 Degussa P25 a été déposée sur une surface apparente de 360 cm^2 de *fibres de verre* correspondant ainsi à une densité superficielle d'environ $0,018 \text{ mg/cm}^2$.

I. Identification des sous-produits en phase gazeuse

Les intermédiaires gazeux, produits durant le processus d'oxydation photocatalytique du 1-propanol, ont été identifiés par GC/MS et quantifiés par GC/FID. Les sous-produits ont été échantillonnés via une seringue « gaz » au travers d'un septum à la

sortie du réacteur et directement injectés dans le GC/MS. Les conditions chromatographiques étaient les suivantes : Agilent 6850 Series/MSD Agilent 5973 Network ; colonne analytique, HP Plot Q (30 m × 0,32 mm i.d.) ; gaz vecteur, hélium à 1,5 mL/min ; programme de température, 30°C pendant 10 min, 25°C/min et 180°C pendant 20 min ; température de l'injecteur, 250°C (mode splitless) ; détecteur, MSD (Mass Selective Detector) à 250°C. La Fig. 1 montre un chromatogramme de l'effluent obtenu par GC/MS après oxydation photocatalytique du 1-propanol. L'acétaldéhyde, le propionaldéhyde (propanal) et le 1-propanol ont été, respectivement, détectés aux temps de rétention suivants : 15.3, 17.3 et 18.9 min. Il peut être noté que Arana *et al* (2006) ont pu identifier le propionaldéhyde, l'acide propionique (acide propanoïque) et l'acétaldéhyde durant le processus d'oxydation photocatalytique du 1-propanol.

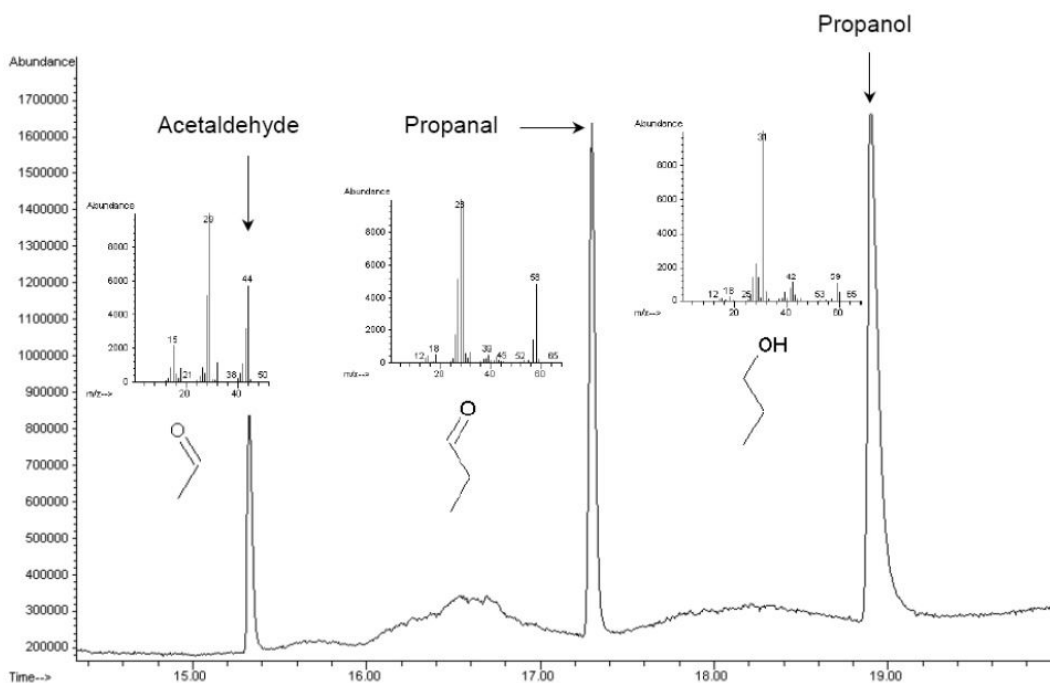


Fig. 1 : Chromatogramme de l'effluent gazeux obtenu après oxydation photocatalytique du 1-propanol (propanal = propionaldéhyde).

II. Mise en régime du photoréacteur

Lors des tests photocatalytiques (effet de la concentration initiale, éclairement incident, temps de contact, humidité relative), une mise en régime du photoréacteur a été

nécessaire pour atteindre un « palier » photostationnaire allant généralement de 132 à 206 min selon les cas. Ce comportement peut s'expliquer par un éventuel empoisonnement partiel du catalyseur et/ou un établissement de l'équilibre entre les différents intermédiaires adsorbés à la surface. Ce phénomène de désactivation est rapporté fréquemment lors de la dégradation de composés hétéroatomiques tels que les sulfides et les amines (Annexe V-1).

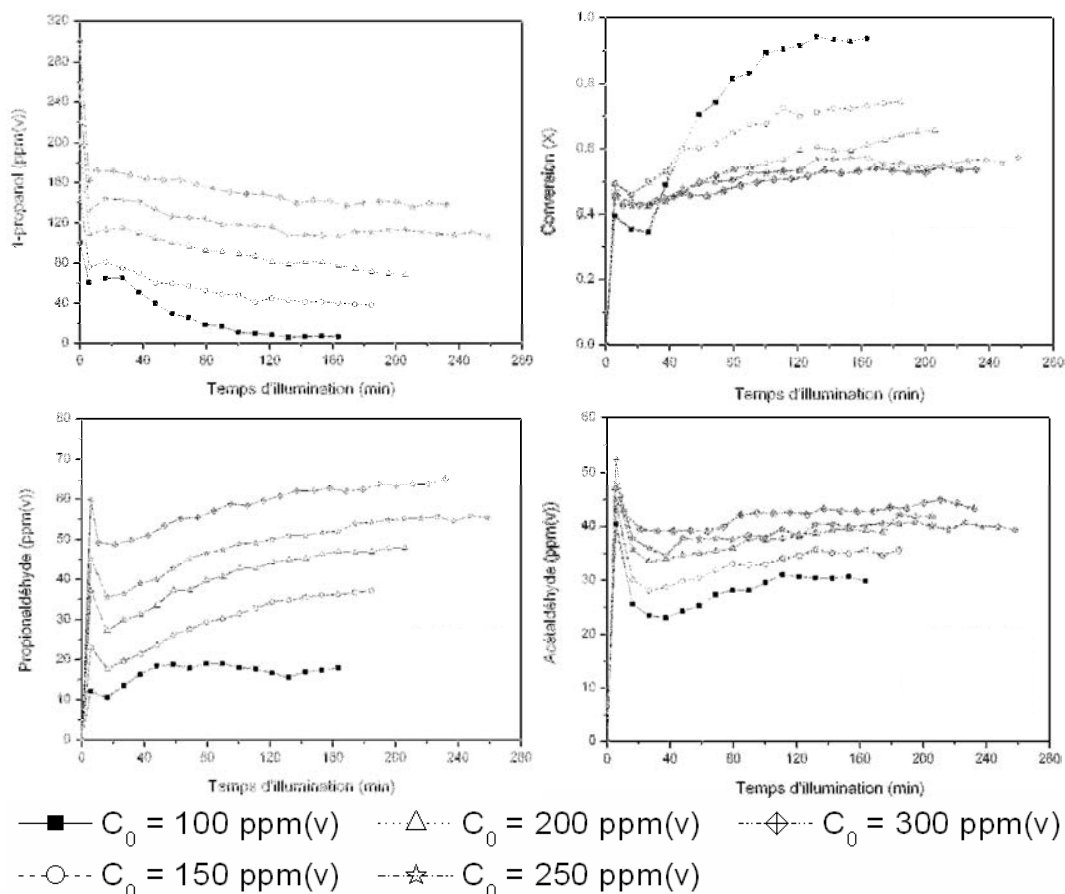


Fig. 2 : Evolution des concentrations en 1-propanol, en propionaldéhyde, en acétaldéhyde et de la conversion du réactif en fonction du temps d'illumination pour différentes concentrations initiales en polluant. Conditions opératoires : débit volumique total, $Q_v = 320 \text{ mL/min}$ ($\varepsilon V/Q_v = 11,8 \text{ s}$) ; humidité relative, $HR = 10\%$; température du photoréacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; éclaircissement incident, $I_0 = 1,076 \text{ mW/cm}^2$; teneur en oxygène, air (20 vol% O_2).

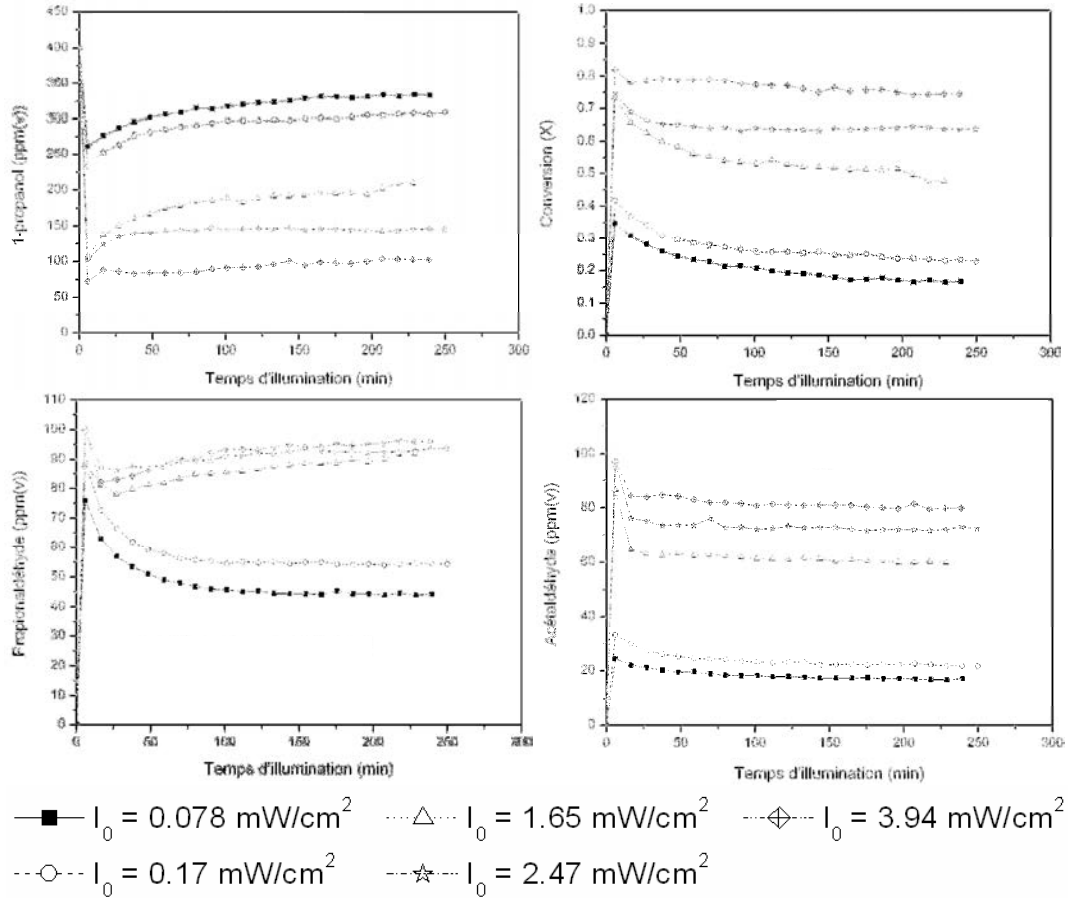


Fig. 3 : Evolution des concentrations en 1-propanol, propionaldéhyde, acétyaldéhyde et de la conversion du réactif en fonction du temps d'illumination pour différents éclaircements incidents. Conditions opératoires : débit volumique total, $Q_V = 320 \text{ mL/min}$ ($\varepsilon V/Q_V = 11,8 \text{ s}$) ; humidité relative, $HR = 10\%$; température du photoréacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; concentration initiale, $C_0 = 400 \text{ ppm(v)}$; teneur en oxygène, air (20 vol% O_2).

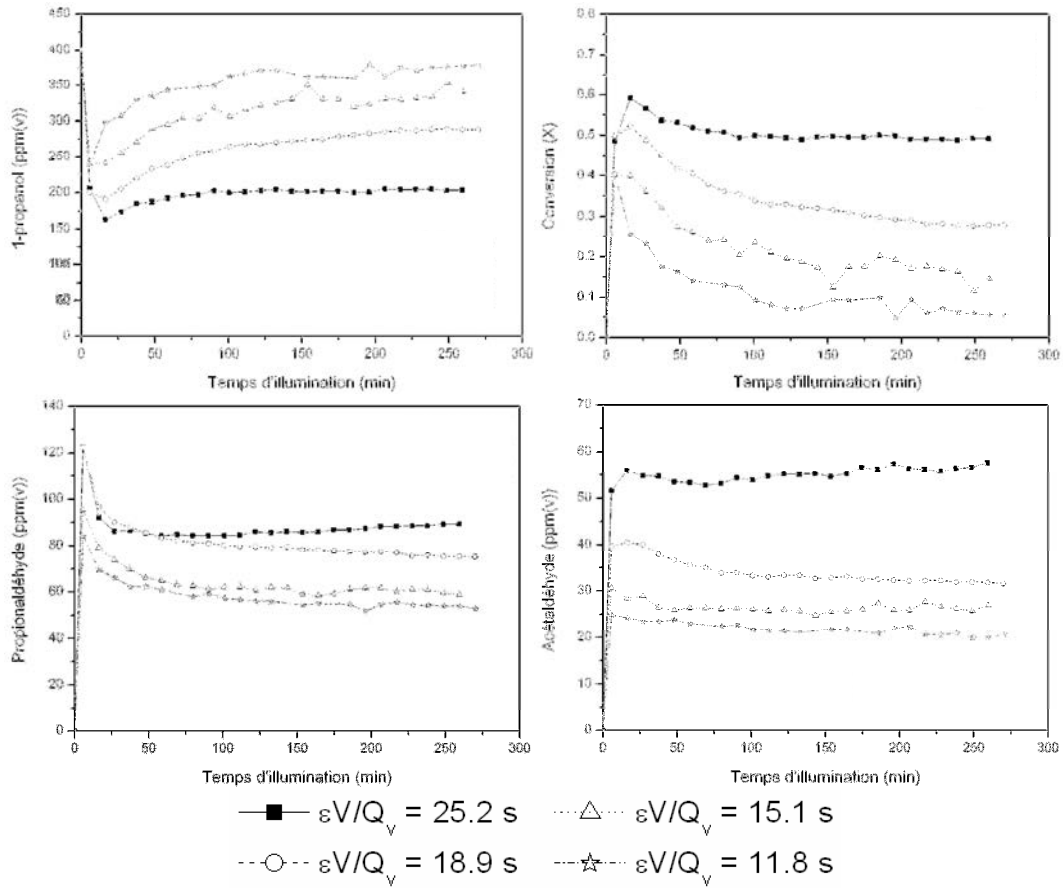


Fig. 4 : Evolution des concentrations en 1-propanol, propionaldéhyde, acétaldéhyde et de la conversion du réactif en fonction du temps d'illumination pour différents temps de contact. Conditions opératoires : éclairage incident, $I_0 = 0,078 \text{ mW/cm}^2$; humidité relative, $HR = 10\%$; température du photoréacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; concentration initiale, $C_0 = 400 \text{ ppm(v)}$; teneur en oxygène, air (20 vol% O_2).

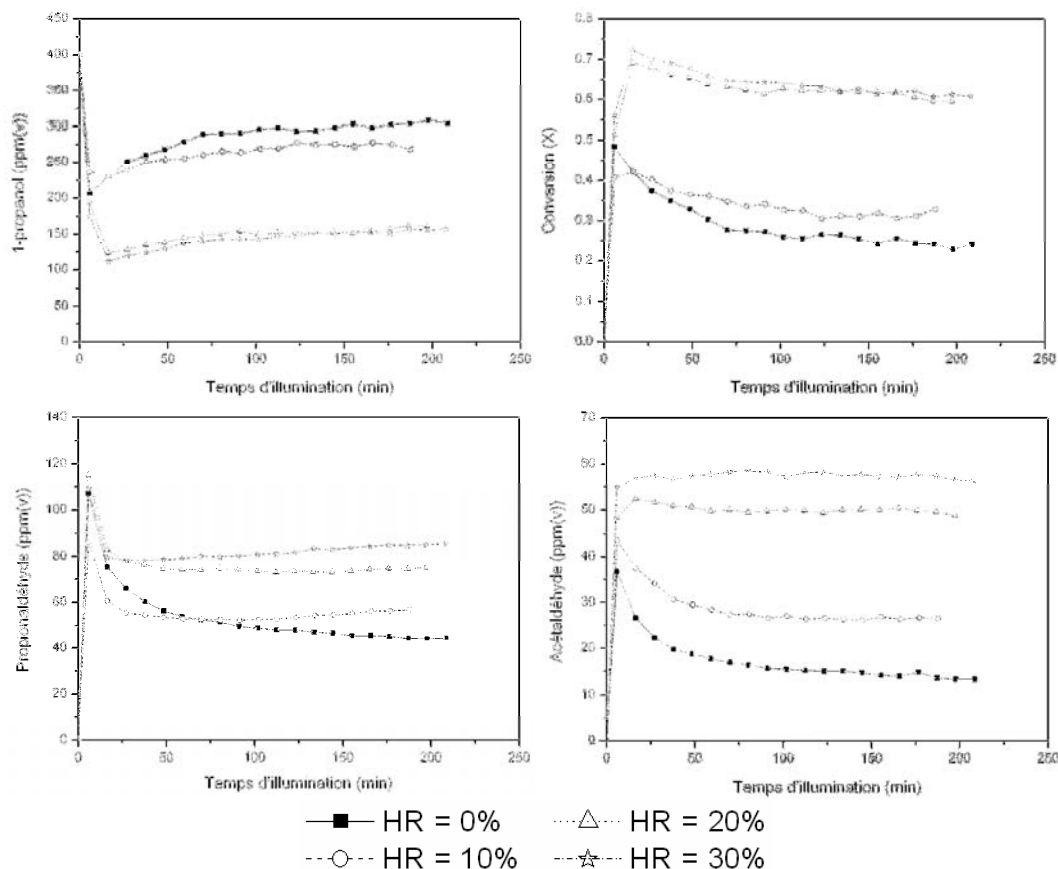


Fig. 5 : Evolution des concentrations en 1-propanol, propionaldéhyde, acétaldéhyde et de la conversion du réactif en fonction du temps d'illumination pour différents taux d'humidité. Conditions opératoires : débit volumique total, $Q_v = 180 \text{ mL/min}$ ($\varepsilon V/Q_v = 21 \text{ s}$) ; éclaircissement incident, $I_0 = 0,078 \text{ mW/cm}^2$; température du photoréacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; concentration initiale, $C_0 = 400 \text{ ppm(v)}$; teneur en oxygène, air (20 vol% O_2).

III. Influence de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale en polluant C_0 sur l'oxydation photocatalytique du 1-propanol a été étudié dans une gamme de concentrations allant de 100 à 300 ppm(v). En photocatalyse, les cinétiques de photodégradation sont généralement exprimées par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH). L'Eq. (1) ne prend pas en compte une éventuelle adsorption compétitive entre le réactif et les sous-produits de la réaction pour un même site d'adsorption à la surface du catalyseur (adsorption des sous-produits négligeable). Dans cette étude, cette expression de LH sera nommée « *modèle simple de LH* » :

$$r = k \times \frac{KC}{1 + KC} \quad (1)$$

Où r représente la vitesse de photodégradation (ppm/min), k une constante cinétique apparente (ppm/min), K la constante d'adsorption (ppm⁻¹) et C la concentration en polluant (ppm(v)). L'évolution de la concentration en 1-propanol et de la conversion au sein du réacteur annulaire, avec dix huit mélangeurs en cascade ($J = 18$), sont définies par le bilan matière suivant :

$$C_j = C_{j-1} - \varepsilon \frac{V}{JQ_v} \left[\frac{kKC_j}{1 + KC_j} \right] \quad (2)$$

$$X = 1 - \frac{C_J}{C_0} \quad (3)$$

Où Q_v représente le débit volumique du fluide gazeux, ε le taux de vide offert au fluide gazeux, C_j la concentration du polluant en sortie du réacteur « j », C_{j-1} la concentration en polluant à l'entrée du réacteur « j », C_J la concentration optimisée du polluant en sortie du réacteur, C_0 la concentration initiale et V le volume total du réacteur annulaire. Les constantes k et K ont été ajustées en minimisant les différences quadratiques χ^2 entre les valeurs modélisées et expérimentales des concentrations en sortie du réacteur annulaire selon :

$$\chi^2 = 1/n_{\text{exp}} \sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} (C_{J,i} - C_{J\text{exp},i})^2 \quad (4)$$

Où n_{exp} représente le nombre total d'expériences, C_J la concentration optimisée en sortie de réacteur, $C_{J\text{exp}}$ la concentration expérimentale en sortie de réacteur et i l'indice des points expérimentaux. L'expression de la vitesse de photodégradation (r) prenant en compte une compétition d'adsorption entre une ou plusieurs espèces pour un même site d'adsorption s'exprime de la manière suivante (Fox and Dulay, 1993) :

$$r = k \times \frac{KC}{1 + KC + \sum_x K_x C_x} \quad (5)$$

Où K_x représente la constante d'adsorption du sous-produit x et C_x la concentration du sous-produit x dans la phase gazeuse en absence de limitation par le transfert de masse. Dans cette étude, l'acétaldéhyde et le propionaldéhyde ont été considérés comme les seuls intermédiaires dans la phase gazeuse (seuls dosés dans nos conditions) lors de l'oxydation photocatalytique du 1-propanol.

[Nimlos et al \(1996\)](#) ont étudié la dégradation photocatalytique de l'éthanol en phase gazeuse et ils ont envisagé un modèle cinétique avec deux sites d'adsorption distincts. Des examens spectroscopiques ont démontré que les alcools et les acides organiques pouvaient se dissocier à la surface de TiO_2 en formant, respectivement, des groupements RO^- et ROO^- en établissant des ponts oxygène avec la surface de TiO_2 . Ce type de lien avec la surface du catalyseur est improbable avec les aldéhydes. Les composés organiques polaires peuvent former des ponts hydrogène avec les groupements hydroxyles (Ti-OH) présents à la surface de TiO_2 . Dans ce cas, les alcools, les aldéhydes et les acides carboxyliques peuvent s'adsorber sur ce type de sites d'adsorption. [Lewandowski and Ollis \(2003a; 2003b\)](#) ont établi le même raisonnement en précisant que les sites de « *type I* » étaient spécifiques à l'adsorption des acides et des alcools, tandis que les sites de « *type II* » pouvaient s'accommoder de tous les composés organiques considérés ([Fig. 6](#)).

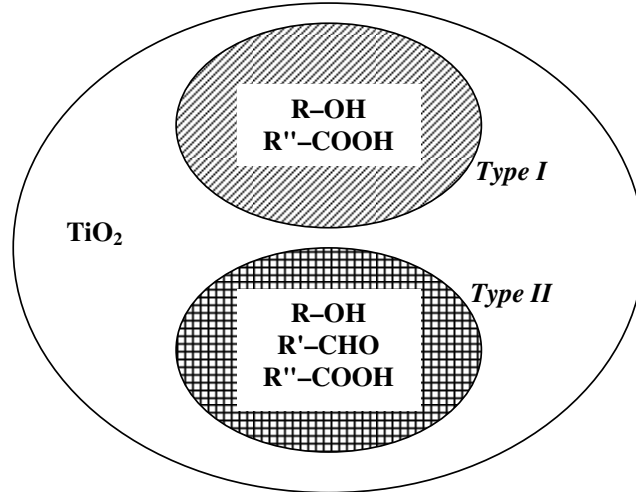
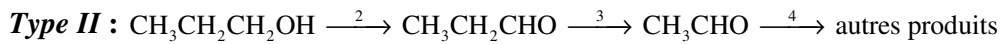
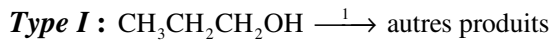


Fig. 6 : Schématisation du modèle d'adsorption à deux sites proposé par Nimlos *et al* (1996) et Lewandowski and Ollis (2003a; 2003b).

Dans notre cas, seuls les sous-produits quantifiables (propionaldéhyde et l'acétaldéhyde) dans la phase gazeuse ont été considérés. Le modèle cinétique à deux sites d'adsorption prend alors la forme suivante en considérant les étapes de dégradation ci-dessous :



Par conséquent, l'évolution de la concentration en 1-propanol au sein du réacteur annulaire, avec dix huit mélangeurs en cascade ($J = 18$), peut être définie par le bilan de matière suivant en considérant le modèle cinétique à « deux sites d'adsorption » précédemment décrit :

$$C_j = C_{j-1} - \varepsilon \frac{V}{JQ_v} (k_1\theta_I + k_2\theta_{II}) \quad (6)$$

$$\theta_I = \frac{K_1 C_j}{1 + K_1 C_j} \quad \text{et} \quad \theta_{II} = \frac{K_2 C_j}{1 + K_2 C_j + K_3 C_j' + K_4 C_j''} \quad (7)$$

Où C_j , C'_j et C''_j représentent respectivement les concentrations en 1-propanol, propionaldéhyde et acétaldéhyde à la sortie du réacteur « j ».

$$C_j = C_{j-1} - \varepsilon \frac{V}{JQ_v} \left[\overbrace{\left(\frac{k_1 K_1 C_j}{1 + K_1 C_j} \right)}^{r_1} + \overbrace{\left(\frac{k_2 K_2 C_j}{1 + K_2 C_j + K_3 C'_j + K_4 C''_j} \right)}^{r_2} \right] \quad (8)$$

Où θ_I représente le taux de recouvrement du polluant à la surface du site d'adsorption de *type I* et θ_{II} le taux de recouvrement du polluant à la surface du site d'adsorption de *type II*. L'évolution de la concentration du propionaldéhyde au sein du réacteur annulaire, avec $J = 18$ mélangeurs en cascade, est définie par l'expression suivante en considérant uniquement une adsorption sur le site de *type II* :

$$C'_j = C'_{j-1} + \varepsilon \frac{V}{JQ_v} \left[\overbrace{\left(\frac{k_2 K_2 C_j}{1 + K_2 C_j + K_3 C'_j + K_4 C''_j} \right)}^{r_2} \right] - \varepsilon \frac{V}{JQ_v} \left[\overbrace{\left(\frac{k_3 K_3 C'_j}{1 + K_2 C_j + K_3 C'_j + K_4 C''_j} \right)}^{r_3} \right] \quad (9)$$

L'évolution de la concentration en acétaldéhyde au sein du réacteur annulaire, avec $J = 18$ mélangeurs en cascade, est définie comme ci-dessous en considérant uniquement une adsorption sur le site de *type II* :

$$C''_j = C''_{j-1} + \varepsilon \frac{V}{JQ_v} \left[\overbrace{\left(\frac{k_3 K_3 C'_j}{1 + K_2 C_j + K_3 C'_j + K_4 C''_j} \right)}^{r_3} \right] - \varepsilon \frac{V}{JQ_v} \left[\overbrace{\left(\frac{k_4 K_4 C''_j}{1 + K_2 C_j + K_3 C'_j + K_4 C''_j} \right)}^{r_4} \right] \quad (10)$$

Où Q_v représente le débit volumique total, ε le taux de vide offert au fluide gazeux, V le volume total du photoréacteur, k_1 une constante cinétique apparente spécifique à la dégradation du 1-propanol au niveau du site de *type I*, k_2 une constante cinétique apparente spécifique à la dégradation du 1-propanol au niveau du site de *type II*, k_3 une constante cinétique apparente spécifique à la dégradation du propionaldéhyde au niveau du site de *type II*, k_4 une constante cinétique apparente spécifique à la dégradation de

l'acétaldéhyde au niveau du site de *type II*, K_1 la constante d'adsorption du 1-propanol pour le site de *type I*, K_2 la constante d'adsorption du 1-propanol pour le site de *type II*, K_3 la constante d'adsorption du propionaldéhyde pour le site de *type II* et K_4 la constante d'adsorption de l'acétaldéhyde pour le site de *type II*. Les différentes constantes cinétiques et d'adsorption ont été déterminées par ajustement des moindres carrés selon l'expression suivante :

$$\chi^2 = 1/n_{\text{exp}} \left[\sum_{i=1}^n (C_{J,i} - C_{J\text{exp},i})^2 + \sum_{i=1}^n (C'_{J,i} - C'_{J\text{exp},i})^2 + \sum_{i=1}^n (C''_{J,i} - C''_{J\text{exp},i})^2 \right] \quad (11)$$

Où n_{exp} représente le nombre total d'expériences, C_J la concentration optimisée en 1-propanol à la sortie du réacteur, $C_{J\text{exp}}$ la concentration expérimentale en 1-propanol à la sortie du réacteur, C'_J la concentration optimisée en propionaldéhyde à la sortie du réacteur, $C'_{J\text{exp}}$ la concentration expérimentale en propionaldéhyde à la sortie du réacteur, C''_J la concentration optimisée en acétaldéhyde à la sortie du réacteur, $C''_{J\text{exp}}$ la concentration expérimentale en acétaldéhyde à la sortie du réacteur et i l'indice des points expérimentaux. Les valeurs des constantes déduites de l'optimisation sont résumées dans le [Tab. I](#).

	“Simple LH model”	“Two-site model”
1-propanol	$k = 1024 \text{ ppm/min}$ $K = 0.014 \text{ ppm}^{-1}$	$k_1 = 141.6 \text{ ppm/min (Type I)}$ $K_1 = 0.021 \text{ ppm}^{-1}$ $k_2 = 870.2 \text{ ppm/min (Type II)}$ $K_2 = 6.44 \text{ ppm}^{-1}$
Propionaldéhyde		$k_3 = 2701 \text{ ppm/min (Type II)}$ $K_3 = 4.45 \text{ ppm}^{-1}$
Acétaldéhyde		$k_4 = 477 \text{ ppm/min (Type II)}$ $K_4 = 21.18 \text{ ppm}^{-1}$

Tab. I : Valeurs des constantes cinétiques et d'adsorption. Effet de la concentration initiale sur les concentrations en 1-propanol et de ses sous-produits à la sortie du réacteur annulaire après une durée d'illumination de 132 min. Conditions opératoires : débit volumique total, $Q_v = 320 \text{ mL/min}$ ($\varepsilon V/Q_v = 11,8 \text{ s}$) ; humidité relative, $HR = 10\%$; température du photoréacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; éclaircissement incident, $I_0 = 1,076 \text{ mW/cm}^2$; teneur en oxygène, air (20 vol% O_2).

Dans cette étude, deux modèles de LH ont été confrontés : un « *modèle simple de LH* » et un « *modèle à deux sites* ». La conversion du 1-propanol est partiellement limitée par l'adsorption des intermédiaires à la surface du catalyseur et le profil du 1-propanol ne

suit pas strictement la forme de la vitesse de l'Eq. (1). Les intermédiaires adsorbés peuvent bloquer les sites actifs à la surface du catalyseur et peuvent inhiber la dégradation photocatalytique du 1-propanol. D'après la Fig. 7, on peut voir que le « modèle à deux sites » donne une assez bonne représentation de l'allure de la courbe de conversion du 1-propanol contrairement au « modèle simple de LH ». Les résultats expérimentaux obtenus ont été mesurés après une période relativement stable pour le 1-propanol et ses sous-produits, soit après un temps d'illumination d'environ 132 min.

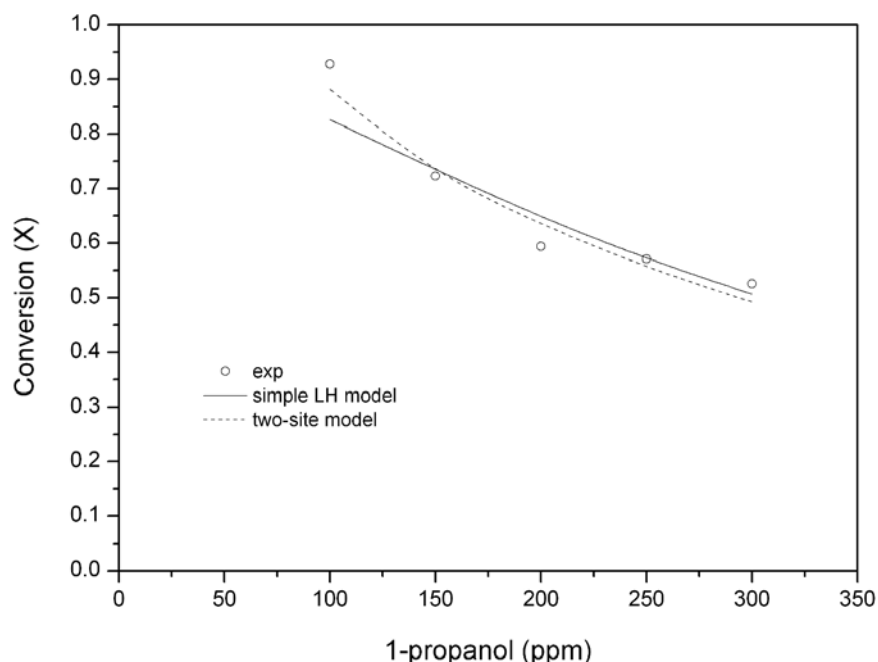


Fig. 7 : Effet de la concentration initiale sur la conversion du 1-propanol après une durée d'illumination de 132 min. Conditions opératoires : débit volumique total, $Q_v = 320$ mL/min ($\varepsilon V/Q_v = 11,8$ s) ; humidité relative, $HR = 10\%$; température du photoréacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; éclaircissement incident, $I_0 = 1,076$ mW/cm² ; teneur en oxygène, air (20 vol% O₂).

Précédemment, il a été observé que la conversion en 1-propanol diminue légèrement avec le temps d'illumination. Ce comportement pourrait être attribué à une éventuelle désactivation réversible du catalyseur, qui est bien connu pour ce type de réaction ou à l'établissement d'un régime photostationnaire. Pillai and Sahle-Demessie (2002) ont attribué une diminution de la conversion en polluant à l'apparition d'une désactivation du catalyseur. Ils rapportent également l'apparition d'une coloration jaunâtre-brunâtre du catalyseur après une période d'illumination de 4 h. Dans notre cas, aucun changement de couleur du support photocatalytique n'a été observé après plusieurs

heures d'irradiation de celui-ci. [Piera et al \(2002\)](#) rapportent également la désactivation du TiO₂ Degussa P25 durant l'oxydation photocatalytique de l'éthanol. Pour ces raisons, le catalyseur a été régénéré après chaque expérience afin de retrouver l'activité initiale du photocatalyseur. Les conditions opératoires suivantes ont été appliquées pour assurer la régénération du catalyseur :

- Humidité relative, $HR = 10\%$;
- Teneur en oxygène, air (20 vol% O₂) ;
- Température du réacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$;
- Transmission lumineuse, $I_t/I_0 = 100\%$;
- Éclairement incident maximal, $I_0 = 3,94 \text{ mW/cm}^2$;
- Débit volumique, $Q_v = 320 \text{ mL/min}$ ($\varepsilon V/Q_v = 11,8 \text{ s}$).

L'utilisation d'un méthaniseur « artisanal » au sein de notre système chromatographique a permis de mettre en évidence une bonne régénération du catalyseur par suivi de la production de CO₂ en absence de polluant. Une régénération de 180 min (3 h) assure la dégradation de la totalité des produits intermédiaires récalcitrants à la surface de TiO₂, permettant ainsi au catalyseur de retrouver son activité initiale ([Fig. 8](#)).

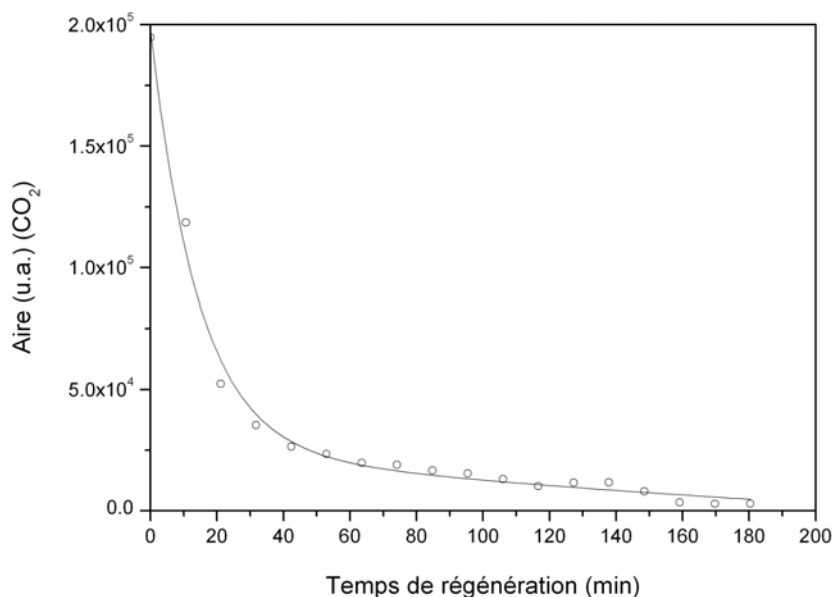


Fig. 8 : Régénération du catalyseur mise en évidence par la production du CO₂ en absence de polluant. Conditions opératoires : humidité relative, $HR = 10\%$; transmission lumineuse, $I_t/I_0 = 100\%$; éclairement incident maximal, $I_0 = 3,94 \text{ mW/cm}^2$; débit volumique, $Q_v = 320 \text{ mL/min}$ ($\varepsilon V/Q_v = 11,8 \text{ s}$) ; température du réacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$, teneur en oxygène, air (20 vol% O₂).

D'après le Tab. I, il peut être noté que les constantes cinétiques k_2 et k_3 sont plus grandes que k_4 , suggérant ainsi que la dégradation de l'acétaldéhyde est plus lente que celle du propionaldéhyde ou du 1-propanol. On peut également remarquer, d'après le Tab. I, que la constante d'adsorption K_4 est plus grande que K_2 et K_3 , correspondant à une adsorption de l'acétaldéhyde plus importante que le propionaldéhyde ou le 1-propanol sur le site de *type II*. Les valeurs des constantes ainsi optimisées permettent de mettre en évidence une possible accumulation de l'acétaldéhyde à la surface de TiO_2 durant la dégradation photocatalytique du 1-propanol. Les produits intermédiaires de l'oxydation photocatalytique peuvent être potentiellement plus toxiques que le polluant initial. Ainsi leur identification et leur quantification sont des données primordiales si le réacteur photocatalytique est utilisé dans un système d'épuration de l'air intérieur. Le 1-propanol, le propionaldéhyde et l'acétaldéhyde possèdent respectivement des valeurs limites indicatives de moyenne d'exposition (VME) dans l'air de 200 ppm(v) (500 mg/m^3), 20 ppm(v) (48 mg/m^3) et 100 ppm(v) (180 mg/m^3). La Fig. 9 représente les concentrations prédites en sortie de réacteur du 1-propanol, du propionaldéhyde et de l'acétaldéhyde après oxydation photocatalytique du 1-propanol.

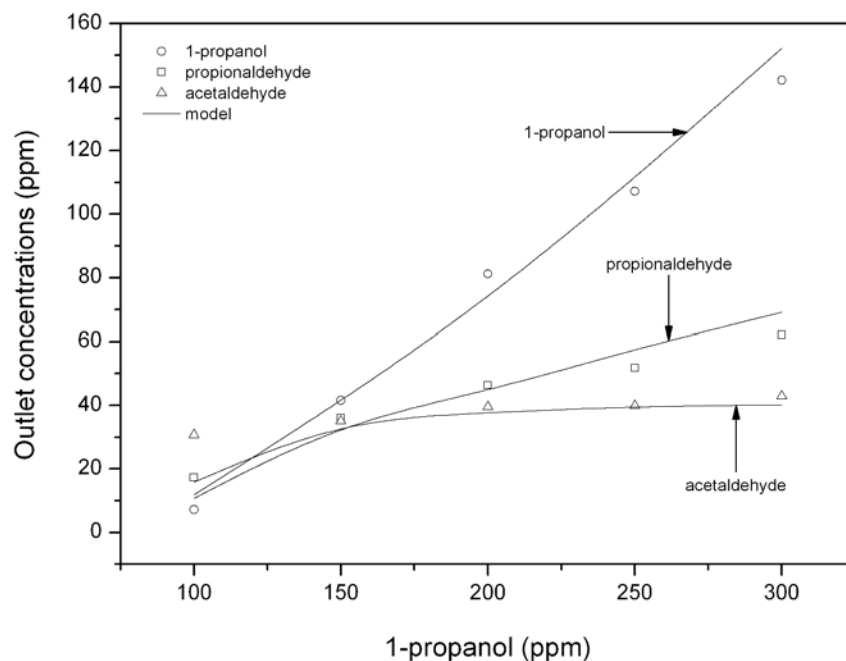


Fig. 9 : Effet de la concentration initiale sur les sous-produits de l'oxydation photocatalytique du 1-propanol après une durée d'illumination de 132 min. Conditions opératoires : débit volumique total, $Q_v = 320 \text{ mL/min}$ ($\varepsilon V/Q_v = 11,8 \text{ s}$) ; humidité relative, $HR = 10\%$; température du photoréacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; éclaircissement incident, $I_0 = 1,076 \text{ mW/cm}^2$; teneur en oxygène, air (20 vol% O_2).

D'après la Fig. 9, il peut être noté que les concentrations en sortie de réacteur semblent être relativement bien ajustées par les constantes optimisées selon le « modèle à deux sites ». Pour une concentration initiale de 300 ppm(v) en 1-propanol, la valeur de la concentration obtenue en sortie de réacteur (C_{out}) pour le propionaldéhyde est supérieure à sa VME (1-propanol : $C_{out}/VME = 0,7$; propionaldéhyde : $C_{out}/VME = 3,1$; acétaldéhyde : $C_{out}/VME = 0,4$). Dans nos conditions expérimentales, le photoréacteur annulaire muni d'un support en fibres de verre imprégné de TiO_2 P25 s'avère inefficace pour l'épuration de l'air chargé en 1-propanol. En effet, l'oxydation photocatalytique de ce polluant produit des intermédiaires gazeux plus toxiques que le polluant initial. La dégradation photocatalytique du 1-propanol permet de mettre en évidence toute la complexité du processus lors du traitement de co-polluants adsorbés à la surface du catalyseur. En réalité, l'atmosphère des locaux de travail s'avère généralement viciée par plusieurs émissions diffuses de polluants à différentes concentrations, compliquant sévèrement la possibilité d'un traitement efficace par photocatalyse. Dans notre cas, l'inefficacité du réacteur photocatalytique peut s'expliquer par l'accumulation d'aldéhydes (propionaldéhyde et acétaldéhyde) à la surface de TiO_2 . Néanmoins, la dégradation des sous-produits pourrait être améliorée avec d'autres conditions expérimentales, en particulier avec un temps de contact ($\varepsilon V/Q_v$) plus important.

IV. Influence de l'éclairement incident

L'effet de l'éclairement incident sur la conversion du 1-propanol a été étudié de 0,078 à 3,94 mW/cm². L'éclairement incident a été vérifié par l'utilisation d'un radiomètre (VLX-365) muni d'un capteur sensible à 365 nm. D'après Wang *et al* (1998), la constante cinétique de dégradation est proportionnelle à l'éclairement incident :

$$\text{1-propanol (Type I)} : k_1 = \beta_1 \times I_0^{\alpha_1} \quad (12)$$

$$\text{1-propanol (Type II)} : k_2 = \beta_2 \times I_0^{\alpha_2} \quad (13)$$

$$\text{Propionaldéhyde (Type II)} : k_3 = \beta_3 \times I_0^{\alpha_3} \quad (14)$$

$$\text{Acétaldéhyde (Type II)} : k_4 = \beta_4 \times I_0^{\alpha_4} \quad (15)$$

Où $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ ou β_4 sont des constantes indépendantes de l'éclairement incident, I_0 l'éclairement incident et $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ sont des ordres cinétiques concernant I_0 . Par conséquent, l'évolution de la concentration en 1-propanol au sein du réacteur annulaire, avec dix huit mélangeurs en cascade ($J = 18$), peut être définie par le bilan de matière suivant en considérant le modèle cinétique à « deux sites d'adsorption » précédemment décrit :

$$C_j = C_{j-1} - \varepsilon \frac{V}{JQ_v} \left[\left(\frac{\beta_1 \times I_0^{\alpha_1} \times K_1 C_j}{1 + K_1 C_j} \right) + \left(\frac{\beta_2 \times I_0^{\alpha_2} \times K_2 C_j}{1 + K_2 C_j + K_3 C_j' + K_4 C_j''} \right) \right] \quad (16)$$

L'évolution de la concentration du propionaldéhyde au sein du réacteur annulaire, caractérisé par une cascade de dix huit mélangeurs parfaits ($J = 18$), est définie par l'expression suivante :

$$C_j' = C_{j-1}' + \varepsilon \frac{V}{JQ_v} \left[\frac{\beta_2 \times I_0^{\alpha_2} \times K_2 C_j}{1 + K_2 C_j + K_3 C_j' + K_4 C_j''} \right] - \varepsilon \frac{V}{JQ_v} \left[\frac{\beta_3 \times I_0^{\alpha_3} \times K_3 C_j'}{1 + K_2 C_j + K_3 C_j' + K_4 C_j''} \right] \quad (17)$$

L'évolution de la concentration de l'acétaldéhyde au sein du réacteur annulaire, caractérisé par une cascade de dix huit mélangeurs parfaits ($J = 18$), est définie comme ci-dessous :

$$C_j'' = C_{j-1}'' + \varepsilon \frac{V}{JQ_v} \left[\frac{\beta_3 \times I_0^{\alpha_3} \times K_3 C_j'}{1 + K_2 C_j + K_3 C_j' + K_4 C_j''} \right] - \varepsilon \frac{V}{JQ_v} \left[\frac{\beta_4 \times I_0^{\alpha_4} \times K_4 C_j''}{1 + K_2 C_j + K_3 C_j' + K_4 C_j''} \right] \quad (18)$$

D'après la Fig. 10, la représentation des constantes de photodégradation (k) en fonction de l'éclairement incident (I_0) est proportionnelle à I_0^α et permet de déterminer les deux constantes β et α du modèle cinétique à deux sites d'adsorption. Les valeurs des ordres cinétiques sont résumées dans le Tab. II. D'après la Fig. 10 et le Tab. II, les constantes de photodégradation k_1, k_2, k_3 et k_4 sont respectivement proportionnelles à $I_0^{0,91}$ (type I, 1-propanol), $I_0^{0,41}$ (type II, 1-propanol), $I_0^{0,15}$ (type II, propionaldéhyde) et $I_0^{0,11}$ (type II, acétaldéhyde).

"Two-site model"	
1-propanol	$\alpha_1 = 0.91$ (Type I)
	$K_1 = 0.021 \text{ ppm}^{-1}$
Propionaldéhyde	$\alpha_2 = 0.41$ (Type II)
	$K_2 = 6.44 \text{ ppm}^{-1}$
Acétaldéhyde	$\alpha_3 = 0.15$ (Type II)
	$K_3 = 4.45 \text{ ppm}^{-1}$
	$\alpha_4 = 0.11$ (Type II)
	$K_4 = 21.18 \text{ ppm}^{-1}$

Tab. II : Valeurs des ordres cinétiques optimisés. Effet de l'éclairement incident sur les concentrations en 1-propanol, propionaldéhyde et acétaldéhyde en sortie de réacteur après une durée d'illumination de 154 min. Conditions opératoires : débit volumique, $Q_v = 320 \text{ mL/min}$ ($\varepsilon V/Q_v = 11,8 \text{ s}$) ; humidité relative, HR = 10% ; température du réacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; concentration initiale, $C_0 = 400 \text{ ppm(v)}$; teneur en oxygène, air (20 vol% O_2).

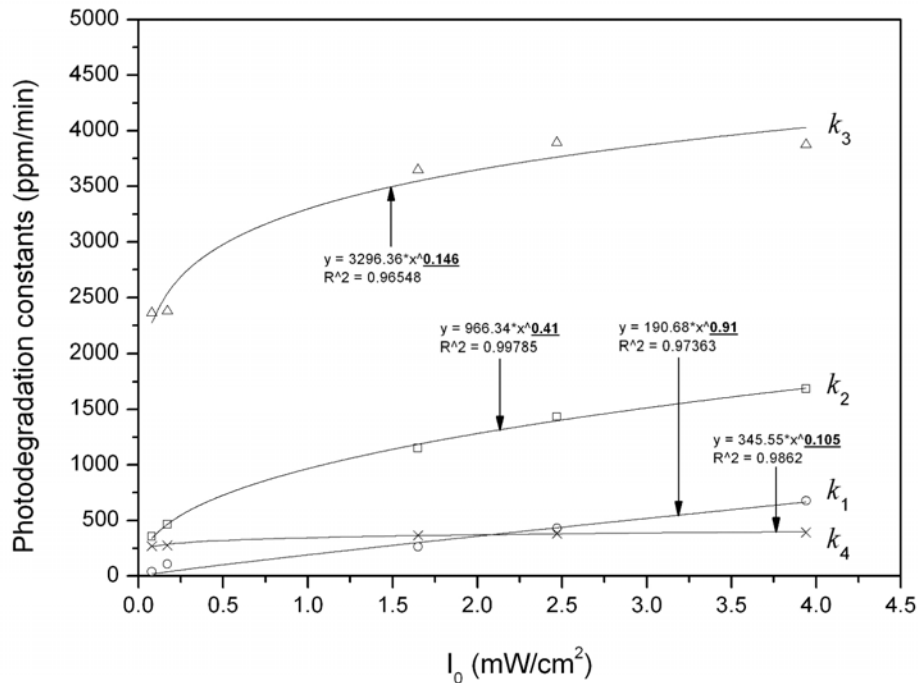


Fig. 10 : Effet de l'éclairement incident sur les constantes de photodégradation après une durée d'illumination de 154 min. Conditions opératoires : débit volumique, $Q_v = 320 \text{ mL/min}$ ($\varepsilon V/Q_v = 11,8 \text{ s}$) ; humidité relative, HR = 10% ; température du réacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; concentration initiale, $C_0 = 400 \text{ ppm(v)}$; teneur en oxygène, air (20 vol% O_2).

D'après la Fig. 11, la conversion du 1-propanol augmente fortement de 0,17 à 0,75 lorsque l'éclairement incident s'élève de 0,078 à 3,94 mW/cm^2 . D'après la Fig. 11, le modèle cinétique à deux sites d'adsorption semble suffisamment adéquat pour prédire la conversion du 1-propanol en fonction de l'éclairement incident.

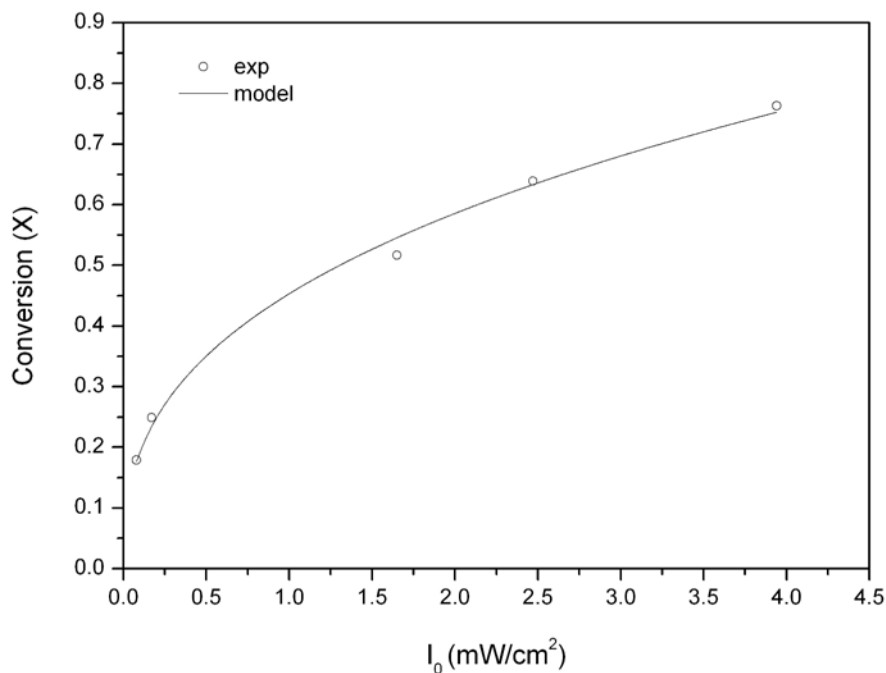


Fig. 11 : Effet de l'éclairement incident sur la conversion du 1-propanol après une durée d'illumination de 154 min. Conditions opératoires : débit volumique, $Q_v = 320$ mL/min ($\varepsilon V/Q_v = 11,8$ s) ; humidité relative, HR = 10% ; température du réacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; concentration initiale, $C_0 = 400$ ppm(v) ; teneur en oxygène, air (20 vol% O_2).

Les valeurs des ordres cinétiques α sont inférieures à 1, ce qui laisse supposer que la vitesse de formation des paires e^-/h^+ excède la vitesse d'oxydation photocatalytique du polluant, entraînant ainsi une recombinaison entre e^- et h^+ . Il est fréquemment reporté qu'à faible éclairement incident, r est proportionnelle à I_0 (cinétique d'ordre 1). En revanche, à fort éclairement incident, r est proportionnelle à $I_0^{0,5}$ (cinétique d'ordre $1/2$) (Ollis *et al.*, 1991). D'après la Fig. 12, il peut être noté que la concentration du 1-propanol en sortie de réacteur diminue fortement tandis que les concentrations en propionaldéhyde et en acétaldéhyde augmentent très faiblement lorsque l'éclairement incident s'élève de 0,078 à 3,94 mW/cm². L'éclairement incident semble avoir un très faible effet sur l'évolution des concentrations des sous-produits après traitement photocatalytique. Ceci peut s'expliquer par le fait, que les vitesses de formation et de disparition peuvent être quasiment équivalentes, expliquant ainsi les faibles valeurs des ordres cinétiques (α_2 , α_3) obtenus pour le propionaldéhyde et l'acétaldéhyde. A éclairement maximal (3,94 mW/cm²) et en présence d'une concentration initiale en 1-propanol de 400 ppm(v), environ 75% du polluant initial est converti, 92 ppm(v) de propionaldéhyde et 84 ppm(v) d'acétaldéhyde sont produits dans la phase gazeuse. Le

réacteur annulaire s'avère à nouveau inefficace pour l'épuration d'une concentration continue de 400 ppm(v) en 1-propanol puisqu'il subsiste la production de sous-produits plus toxiques que le polluant initial et en particulier, le propionaldéhyde (1-propanol : $C_{out}/VME = 0,5$; propionaldéhyde : $C_{out}/VME = 4,6$; acétaldéhyde : $C_{out}/VME = 0,8$). Comme indiqué précédemment, l'efficacité du réacteur annulaire pourrait être amélioré en appliquant d'autres conditions opératoires comme, par exemple, un temps de contact plus important. Cependant, d'après la Fig. 12, on peut voir que le modèle cinétique à deux sites d'adsorption permet de prédire avec une assez bonne fiabilité les concentrations en sortie de réacteur des différents constituants (polluant et sous-produits).

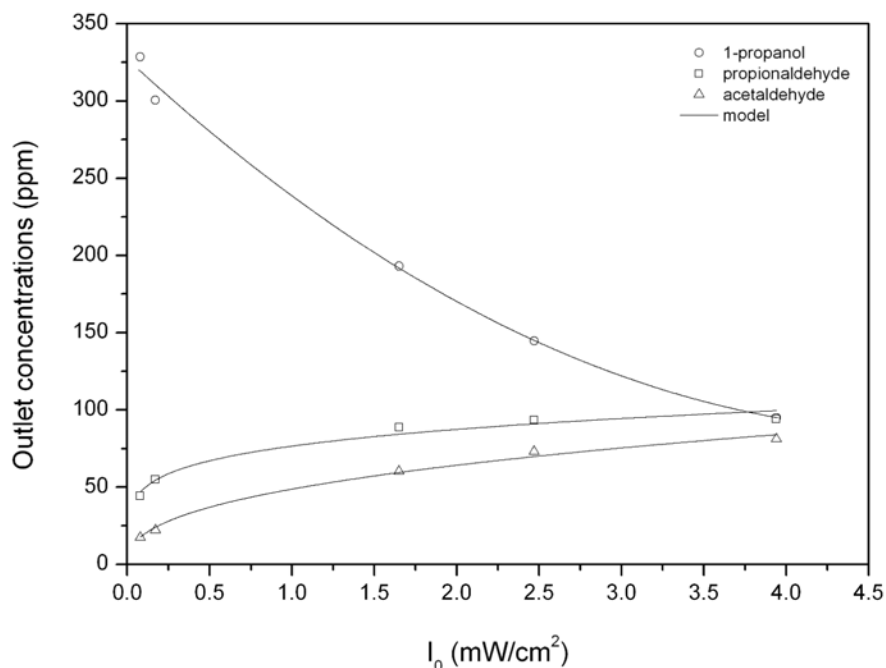


Fig. 12 : Effet de l'éclairement incident sur les concentrations des sous-produits de l'oxydation photocatalytique du 1-propanol après une durée d'illumination de 154 min. Conditions opératoires : débit volumique, $Q_v = 320$ mL/min ($\varepsilon V/Q_v = 11,8$ s) ; humidité relative, HR = 10% ; température du réacteur, $T_R = 30^\circ C$; concentration initiale, $C_0 = 400$ ppm(v) ; teneur en oxygène, air (20 vol% O_2).

V. Influence du temps de contact

L'effet du temps de contact ($\varepsilon V/Q_v$) sur les concentrations en 1-propanol, propionaldéhyde et acétaldéhyde à la sortie du réacteur a été étudié de 25,2 s (150 mL/min) à 11,8 s (320 mL/min). D'après la Fig. 13, on peut observer que la concentration du 1-propanol diminue de 400 à 200 ppm(v) lorsque le temps de contact augmente de 11,8 à 25,2 s.

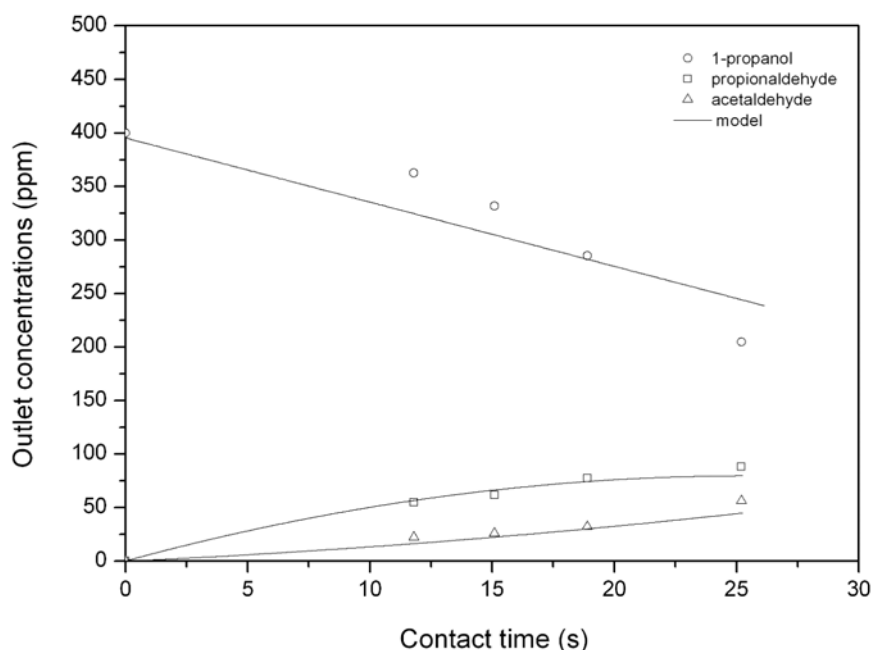


Fig. 13 : Effet du temps de contact sur les concentrations du 1-propanol et de ses sous-produits en sortie de réacteur après une durée d'illumination de 206 min. Conditions opératoires : éclairage incident, $I_0 = 0,078 \text{ mW/cm}^2$; humidité relative, HR = 10% ; température du réacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; concentration initiale, $C_0 = 400 \text{ ppm(v)}$; teneur en oxygène, air (20 vol% O_2).

Les concentrations du propionaldéhyde et de l'acétaldéhyde en sortie de réacteur semblent être relativement bien ajustées par le modèle cinétique précédemment établi. D'après l'évolution des concentrations des sous-produits sur la Fig. 13, on peut en conclure que le propionaldéhyde constituerait un produit primaire de l'oxydation photocatalytique du 1-propanol, alors que l'acétaldéhyde correspondrait à un produit secondaire. Cependant, le modèle cinétique à deux sites d'adsorption ne permet pas une assez bonne représentation des points expérimentaux comme le montre la Fig. 13. Cette incompatibilité du « modèle à deux sites » peut être attribuée à une éventuelle

compétition d'adsorption plus complexe entre le 1-propanol et d'autres sous-produits sur les mêmes sites d'adsorption (*type I* et *type II*). Arana *et al* (2006) ont rapporté la formation du propionaldéhyde, de l'acide propionique et de l'acétaldéhyde durant la dégradation photocatalytique du 1-propanol. Nimlos *et al* (1996) ont étudié la dégradation photocatalytique de l'éthanol et ils ont établi le mécanisme de dégradation suivant : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{HCHO} \rightarrow$ autres produits. Dans notre cas, on peut considérer que le 1-propanol est dégradé via un mécanisme équivalent à Nimlos *et al* (1996) : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow$ autres produits. Plusieurs auteurs ont suggéré que les sites de « *type I* » sont spécifiques à l'adsorption des acides et des alcools, tandis que les sites de « *type II* » peuvent s'accommoder de tous les composés organiques considérés. Dans notre cas, seuls le propionaldéhyde et l'acétaldéhyde ont été détectés significativement dans la phase gazeuse. Aucune donnée qualitative et quantitative n'est disponible sur la formation de l'acide propionique dans la phase gazeuse. L'absence de l'acide propionique dans la phase gazeuse peut s'expliquer par diverses raisons :

- Forte adsorption à la surface du catalyseur : désorption quasiment infime dans la phase gazeuse ;
- Présence dans la phase gazeuse à très faibles concentrations : indétectable par FID ou GC/MS (concentrations inférieures à la limite de détection) ;
- Transformation totale de l'acide propionique : absence significative dans la phase gazeuse ;
- Contraintes analytiques : phase stationnaire inadéquate de la colonne analytique pour le dosage des acides carboxyliques etc.

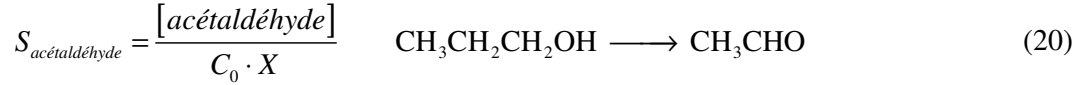
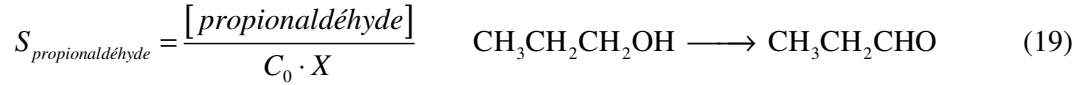
Pour tenter de mettre en évidence la forte adsorption de l'acide propionique à la surface du TiO_2 , une désorption via un solvant organique a été réalisée. Un test de dégradation photocatalytique du 1-propanol a été mené pendant 4 h pour permettre une accumulation progressive « éventuelle » de l'acide propionique à la surface du catalyseur. Ensuite, l'intégralité du média photocatalytique a été immergée totalement dans un volume d'acétone « *purex* » minimal pour permettre la désorption. L'ensemble a été placé aux ultrasons pendant 15 min et le désorbat a été centrifugé à 2000 tr/min

pendant 20 min pour séparer la phase solide (TiO_2) de la phase liquide (acétone + sous-produits). L'injection d'environ $1 \mu\text{L}$ de la phase liquide résultante, au sein du GC/MS (colonne, HP Plot Q), a permis de détecter la présence d'acide propionique dans le désorbat et, par voie de conséquence, sa formation à la surface du catalyseur. L'injection d'environ $500 \mu\text{L}$ de l'effluent gazeux a mis à nouveau en évidence la présence du propionaldéhyde et de l'acétaldéhyde dans la phase gazeuse. *Au vu de ces différents résultats, nous pouvons en conclure que l'acide propionique est bien produit lors de la dégradation du 1-propanol et qu'il reste fortement adsorbé à la surface du catalyseur.*

Certains auteurs ont étudié l'oxydation sélective de différents alcools primaires et secondaires en phase gazeuse au sein d'un réacteur photocatalytique en présence de TiO_2 à 463 K (190°C) avec un temps de contact de 32 s (Pillai and Sahle-Demessie, 2002). Concernant l'ensemble des alcools aliphatiques, ces auteurs ont mis en évidence une sélectivité proche de 100% pour le composé carbonylé correspondant. Par exemple, le 1-pentanol et le 1-hexanol donnent, respectivement après oxydation photocatalytique, le pentanal et l'hexanal. Pillai and Sahle-Demessie (2002) ont également procédé à la régénération du catalyseur par calcination à 723 K (450°C) en présence d'air pendant 3 h. Notre pilote expérimental n'est pas équipé d'un système de chauffage permettant la destruction de sous-produits récalcitrants à la surface du catalyseur. Le catalyseur après réaction a été extrait avec du méthanol et analysé par HPLC pour mettre en évidence l'éventuelle formation de produits de l'oxydation comme les acides carboxyliques (Pillai and Sahle-Demessie, 2002). Ces auteurs ont montré la présence du réactif initial, de produits carbonylés et de groupements carboxylates à la surface.

VI. Influence de l'humidité relative

L'humidité joue un rôle important dans les processus d'oxydation photocatalytique. Par conséquent, il a été important d'étudier son impact sur la conversion du 1-propanol et sur la sélectivité de ses sous-produits. Les « sélectivités » (S) du propionaldéhyde et de l'acétaldéhyde sont respectivement définies comme ci-dessous :



Où $[propionaldéhyde]$ représente la concentration de propionaldéhyde produite, C_0 la concentration initiale en 1-propanol, $[acétaldéhyde]$ la concentration d'acétaldéhyde produite et X la conversion du 1-propanol.

L'effet de l'humidité relative sur la conversion du 1-propanol et la sélectivité de ses sous-produits a été examiné de 0 à 30%. D'après la Fig. 14, il peut être remarqué que l'humidité joue un rôle positif sur la conversion (X) du 1-propanol puisque la conversion augmente de 24 à 62% lorsque le taux d'humidité passe de 0 à 30%. En revanche, bien que les sélectivités des sous-produits diminuent (propionaldéhyde, 47 à 18% ; acétaldéhyde, 15 à 5%), leur concentration est plus importante quand le taux d'humidité augmente (Fig. 15). L'augmentation de l'humidité favoriserait la formation des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\bullet$) et amplifierait ainsi la conversion du 1-propanol. Les molécules d'eau peuvent former des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\bullet$) par réaction avec les lacunes positives (h^+_{vb}) ou l'anion superoxyde ($\text{O}_2\bullet^-$) à la surface du catalyseur selon les réactions suivantes :



Notons que, Benoit-Marquie *et al* (2000) et Pillai and Sahle-Demessie (2002) n'ont mentionné aucun effet significatif de l'humidité sur la dégradation photocatalytique des alcools.

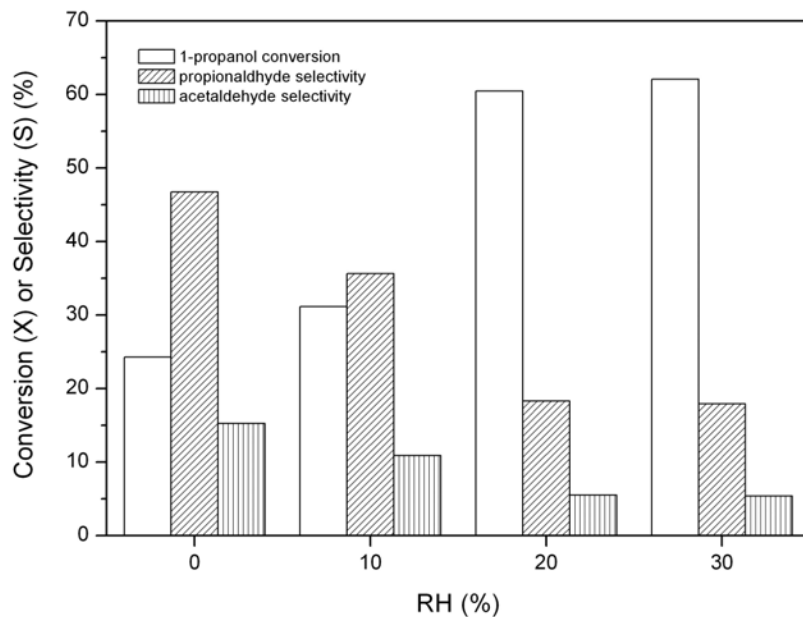


Fig. 14 : Effet de l'humidité relative sur la conversion du 1-propanol et de ses sous-produits après une période d'illumination de 176 min. Conditions opératoires : débit volumique total, $Q_v = 180$ mL/min ($\varepsilon V/Q_v = 21$ s) ; éclaircissement incident, $I_0 = 0,078$ mW/cm² ; température du photoréacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; concentration initiale, $C_0 = 400$ ppm(v) ; teneur en oxygène, air (20 vol% O₂).

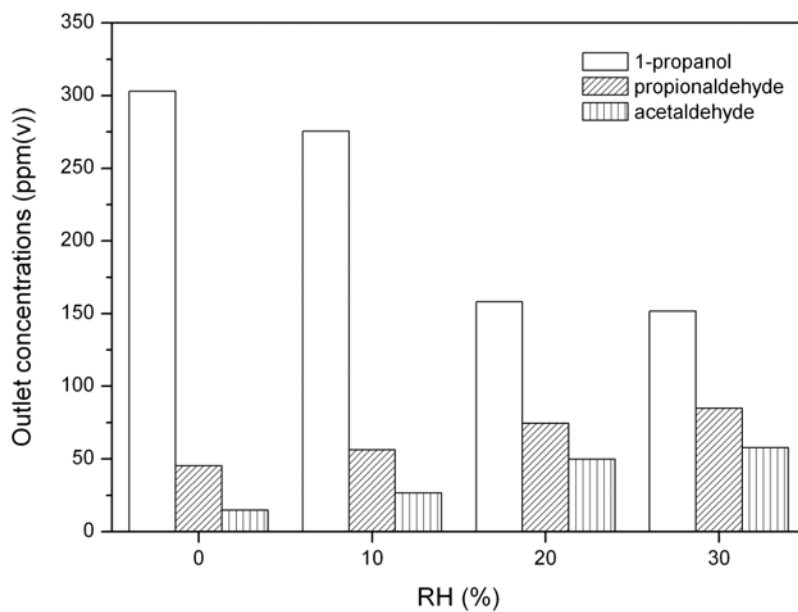


Fig. 15 : Effet de l'humidité relative sur la concentration du 1-propanol et de ses sous-produits après une période d'illumination de 176 min. Conditions opératoires : débit volumique total, $Q_v = 180$ mL/min ($\varepsilon V/Q_v = 21$ s) ; éclaircissement incident, $I_0 = 0,078$ mW/cm² ; température du photoréacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; concentration initiale, $C_0 = 400$ ppm(v) ; teneur en oxygène, air (20 vol% O₂).

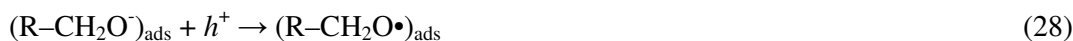
VII. Mécanisme de dégradation photocatalytique du 1-propanol

La dégradation photocatalytique des alcools aliphatiques a été décrit par deux mécanismes différents aboutissant chacun au même résultat : (a) attaque combinée des radicaux hydroxyles (OH•) et de l'oxygène, (b) réaction des alcoolates adsorbés avec les lacunes à la surface du catalyseur (Arana *et al*, 2006; Chen *et al*, 1999a; Chen *et al*, 1999b).

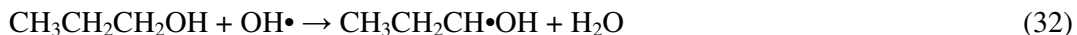
(a) Attaque combinée des radicaux hydroxyles et de l'oxygène :



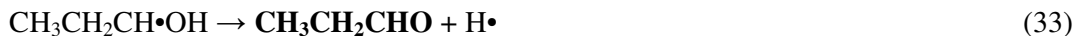
(b) Réaction des alcoolates avec les lacunes :



Comme d'autres auteurs, nous avons utilisé, en première approximation, les mécanismes homogènes en phase gazeuse pour expliquer la formation des sous-produits à la surface du catalyseur. Nimlos *et al* (1996) ont mentionné la formation du radical éthanol durant l'oxydation photocatalytique de l'éthanol en phase aqueuse. La même approche peut être utilisée pour expliquer la formation du radical 1-propanol. En effet, le 1-propanol adsorbé à la surface de TiO₂ (ou en phase gazeuse) peut réagir avec un radical hydroxyle (OH•) pour former le radical 1-propanol comme ci-dessous (Hatipoglu and Cinar, 2003) :



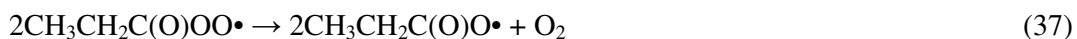
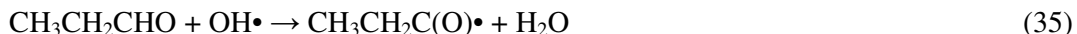
Le radical 1-propanol peut se décomposer par β scission d'une liaison O–H en produisant le propionaldéhyde et le radical hydrogène :



Le radical 1-propanol pourrait également réagir avec l'oxygène pour former le propionaldéhyde selon la réaction suivante (Miyoshi *et al*, 1990) :



Dans cette étude, le propionaldéhyde a été identifié par GC/MS comme intermédiaire gazeux provenant de la dégradation photocatalytique du 1-propanol. Arana *et al* (2006) ont également rapporté la formation du propionaldéhyde durant l'oxydation photocatalytique de cet alcool aliphatique. Ensuite, le propionaldéhyde peut être directement oxydé par $\text{OH}\cdot$ pour former un radical carbonyle (Kerr and Stocker, 1985) qui peut réagir avec l'oxygène selon les réactions suivantes (Baldwin *et al*, 1969; McDowell and Sharples, 1958) :



Le radical carboxylate ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$) peut être décomposé par β scission d'une liaison C–C en produisant le radical éthyle et le dioxyde de carbone :



La formation du dioxyde de carbone, durant l'oxydation photocatalytique du 1-propanol, a été mise en évidence par l'utilisation d'un microréacteur artisanal de méthanisation.

Le propionaldéhyde peut réagir avec OH• pour former l'acide propionique selon la série de réactions suivante :



L'acide propionique peut être également produit par la réaction de recombinaison suivante :



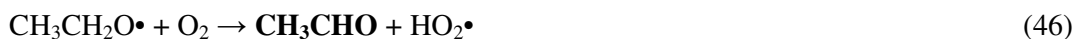
Dans nos conditions opératoires, l'acide propionique n'a pas été observé dans la phase gazeuse tandis que [Arana *et al* \(2006\)](#) ont mentionné sa formation durant l'oxydation photocatalytique du 1-propanol. En revanche, nous avons mis en évidence une forte adsorption de l'acide propionique à la surface du catalyseur. [Benoit-Marquie *et al* \(2000\)](#), [Guillard *et al* \(2002\)](#), [Nimlos *et al* \(1996\)](#) ont respectivement identifié l'acide butyrique, l'acide octanoïque et l'acide acétique pendant la dégradation photocatalytique du 1-butanol (phase gazeuse), de l'éthanol (phase gazeuse) et du 1-octanol (phase liquide). Les acides carboxyliques sont connus pour réagir selon un mécanisme de photo-Kolbe avec les lacunes : $\text{RCH}_2\text{COOH} + h^+ \rightarrow \text{RCH}_2\bullet + \text{CO}_2$. L'acide propionique peut être directement oxydé par les lacunes pour former un radical propanoate. Ce dernier peut être ensuite décomposé par β scission d'une liaison C-C, produisant ainsi le radical éthyle et du dioxyde de carbone :



Le radical éthyle peut réagir avec l'oxygène pour former le radical éthyle peroxyde qui peut aussi être converti en radical éthoxyde par réactions avec les groupements peroxyde (Bauer *et al*, 1992; Sheng *et al*, 2002) :



Le radical éthoxyde peut réagir avec l'oxygène pour produire l'acétaldéhyde et le radical hydroperoxyde (Atkinson *et al*, 1992) :



Arana *et al* (2006) ont mentionné la formation de l'acétaldéhyde durant la dégradation photocatalytique du 1-propanol en phase gazeuse. Plusieurs auteurs révèlent la production d'esters obtenus par réaction entre un alcool et un acide carboxylique (Nimlos *et al*, 1996). Dans cette étude, aucun ester n'a été identifié. Il peut être noté que le réacteur annulaire n'est pas équipé d'un système de désorption thermique permettant ainsi d'identifier les sous-produits adsorbés à la surface de TiO₂. Cependant, le mécanisme proposé semble être suffisamment adapté pour expliquer la formation des principaux sous-produits dans la phase gazeuse après oxydation photocatalytique du 1-propanol.

Conclusion du Chapitre V

Concernant cette étude, les constantes de photodégradation ont été optimisées afin d'ajuster au mieux les données de destruction pour chaque composé et les paramètres d'adsorption déterminés précédemment (§ III) ont été utilisés afin de prédire les concentrations des différents polluants en sortie de réacteur. Il a été démontré que le modèle simple de LH, sans tenir compte d'une éventuelle compétition d'adsorption entre espèces, était inadéquat pour prédire la conversion du 1-propanol et qu'un

meilleur ajustement a été obtenu en considérant l'ensemble des sous-produits quantifiables. La possibilité d'un modèle cinétique à deux sites d'adsorption a été envisagée : *type I*, adsorption du 1-propanol et *type II*, adsorption du 1-propanol, du propionaldéhyde et de l'acétaldéhyde.

L'effet de la concentration initiale en polluant a mis en évidence qu'un modèle cinétique à deux sites d'adsorption était suffisamment adapté pour prédire les concentrations du 1-propanol et de ses sous-produits. L'effet du temps de contact sur les concentrations en sortie de réacteur du 1-propanol et de ses produits intermédiaires a également été étudié. Il a été observé que la concentration du 1-propanol en sortie de réacteur n'était pas assez bien ajustée par le modèle à deux sites. Néanmoins, ce dernier permet de prédire correctement les concentrations du propionaldéhyde et de l'acétaldéhyde en sortie de réacteur. Une compétition d'adsorption entre le 1-propanol et d'autres sous-produits pourrait prendre place sur le même site d'adsorption. En effet, plusieurs auteurs ont reportés la formation d'acides carboxyliques durant l'oxydation photocatalytique d'alcools. Un modèle plus compliqué, où l'acide propionique serait pris en compte dans le modèle à deux sites, pourrait être développé afin d'obtenir de meilleurs résultats. Cependant, aucune donnée qualitative n'est disponible sur la formation de l'acide propionique dans la phase gazeuse, puisque les acides carboxyliques sont réputés pour être très « collants » et souvent à très faibles concentrations du à une forte adsorption à la surface de TiO₂ (Nimlos *et al*, 1996). Dans notre cas, l'acide propionique a bien été détecté après désorption chimique du catalyseur. Nous avons également montré que l'humidité relative permettait d'accroître la conversion du 1-propanol et de diminuer la sélectivité des sous-produits.

Le mécanisme proposé permet d'expliquer la formation des principaux sous-produits gazeux après oxydation photocatalytique du 1-propanol. Dans nos conditions opératoires, le réacteur annulaire muni d'un support en fibres de verre imprégné de TiO₂ P25 s'avère inefficace pour l'abattement du 1-propanol dans l'air. En effet, dans nos conditions d'études, son oxydation photocatalytique conduit à la formation de sous-produits gazeux (propionaldéhyde et acétaldéhyde) plus toxiques que le polluant initial.

Ceci met en évidence toute la complexité du processus photocatalytique lors du traitement de co-polluants adsorbés à la surface du catalyseur.

Chapitre VI

Réactions hétéro-homogènes en photocatalyse

En photocatalyse, on considère généralement que les réactions photocatalytiques ont lieu à la surface du catalyseur : réaction d'un substrat à la surface de TiO₂ avec les trous (h^+) et/ou avec des espèces actives de l'oxygène adsorbées à la surface. Les espèces actives de l'oxygène incluant le radical hydroxyle (OH•), l'anion superoxyde (O₂•⁻), le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et l'oxygène singulet (¹O₂) (Daimon and Nosaka, 2007), sont générés à la surface de TiO₂. Récemment quelques auteurs envisagent la diffusion de certaines de ces espèces dans la phase gazeuse.

En effet, Murakami *et al* (2007; 2006) ont mis en évidence pour la première fois la détection directe des radicaux OH• près de la surface de TiO₂ par LIF (laser induced fluorescence) à très faible pression (0,5 torr). Ils ont étudié plusieurs paramètres tels que la distance depuis la surface (de 5 à 8 mm), la nature du gaz (He, H₂O, D₂O et O₂) et l'influence de la température de calcination du catalyseur sur l'intensité du signal.

Tatsuma *et al* (2001; 1999) ont utilisé des méthodes indirectes afin de montrer la diffusion d'espèces réactives de l'oxygène (« ROS ») dans la phase gazeuse. Ils ont observé la dégradation de différents films organiques en modifiant l'épaisseur de la couche d'air (de 50 μm à 2,2 mm) entre le TiO₂ et le film organique. Park and Choi (2004) ont utilisé le même principe pour mettre en évidence la diffusion des radicaux OH• dans la phase gazeuse durant la dégradation photocatalytique d'un film d'acide stéarique. Ils ont également montré que les ROS pouvaient pénétrer au travers d'une membrane en polymère organique et dégrader des substrats colorés localisés à l'intérieur des pores après désorption de ROS de la surface de TiO₂ dans la phase gazeuse (Park and Choi, 2005). Lee and Choi (2002) ont étudié l'oxydation photocatalytique de films de suie déposés sur TiO₂. Ils ont ainsi conclu la migration des radicaux OH• dans tous les médias (gaz, liquide, solide) durant un processus photocatalytique. Kubo and Tatsuma (2004; 2006) ont également détecté la formation du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) en phase gazeuse par utilisation d'une méthode colorimétrique après irradiation de TiO₂.

Après une activation photonique ($\lambda < 390$ nm) de TiO₂, des paires e^-/h^+ sont générées à la surface du catalyseur. En présence d'oxygène et d'humidité, le radical hydroxyle

(OH•) et hydroperoxyde (HO₂•) sont générés à la surface du catalyseur selon les réactions suivantes (Tatsuma *et al*, 2002; 2001; 1999) :



Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) peut être aussi généré à partir de radicaux hydroxyles et hydroperoxydes :



Le radical OH• généré à la surface de TiO₂ peut diffuser dans la phase gazeuse et se retrouver dans l'air pollué. Cependant OH• n'est pas nécessairement la seule espèce qui peut diffuser dans la phase gazeuse. Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) peut également être généré puis diffuser dans la phase gazeuse et se décomposer en radicaux hydroxyles par absorption d'UV (Kubo and Tatsuma, 2004; 2006) :



La photolyse du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles est réalisée à une longueur inférieure à 280 nm (Edalatmanesh *et al*, 2008). L'émission des tubes fluorescents utilisés durant nos processus photocatalytiques est centrée principalement sur 365 nm rendant ainsi impossible la photolyse du peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse.

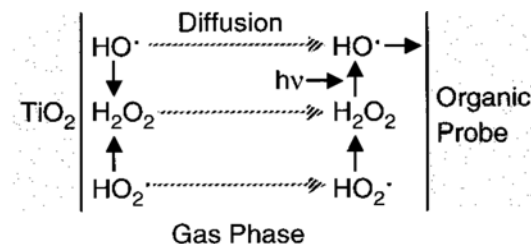


Fig. 1 : Possible diffusion d'espèces réactives de l'oxygène depuis la surface de TiO_2 à la phase gazeuse (Tatsuma *et al.*, 2001).

Dans ce travail, nous avons utilisé trois techniques différentes pour tenter de mettre en évidence la présence d'espèces réactives de l'oxygène en phase gazeuse lors de tests photocatalytiques :

- 1) Piégeage de radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) par l'acide salicylique (DCPR) ;
- 2) Détection de radicaux hydroperoxyles ($\text{HO}_2\cdot$) par cw-CRDS (collaboration avec le laboratoire de PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A)) ;
- 3) Détection de radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) par LIF (collaboration avec le PC2A).

I. Piégeage des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) par l'acide salicylique

A. Principe du piégeage des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$)

La quantification des radicaux hydroxyles $\text{OH}\cdot$ s'effectue par des méthodes indirectes permettant de mettre en évidence les produits issus de l'hydroxylation. Une méthode est basée sur la quantification d'espèces hydroxylées provenant de l'acide salicylique (SA) (Pezo *et al.*, 2008; 2006). Les produits de l'hydroxylation sont ensuite séparés et quantifiés par chromatographie liquide haute performance (HPLC) avec une détection par fluorescence. Les principaux produits issus de l'hydroxylation de l'acide salicylique sont l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque (2,5-DHB), l'acide 2,3-dihydroxybenzoïque

(2,3-DHB) et le catéchol. Ces trois produits peuvent être utilisés comme traceurs pour déterminer la concentration en $\text{OH}\cdot$. Cependant, le catéchol est minoritairement produit par rapport au 2,5-DHB et au 2,3-DHB. L'abondance des produits d'hydroxylation de l'acide salicylique est la suivante : 2,3-DHB (49%), 2,5-DHB (40%) et catéchol (11%) (Halliwell *et al*, 1991). Cependant, l'intensité de fluorescence pour le 2,5-DHB est plus importante que pour le 2,3-DHB (Pezo *et al*, 2006).

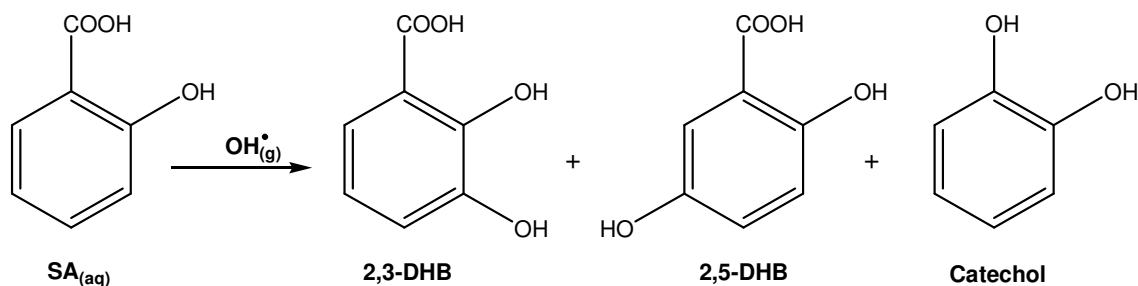


Fig. 2 : Produits issus de l'hydroxylation de l'acide salicylique (Halliwell *et al*, 1991; Pezo *et al*, 2006).

Dans notre étude, nous avons choisi de détecter et quantifier le 2,5-DHB comme unique produit d'hydroxylation de l'acide salicylique.

B. Dispositif expérimental utilisé pour le piégeage des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$)

1. Réacteur photocatalytique

Le catalyseur (TiO_2 Degussa P25) a été déposé sur une plaque en verre (250×40 mm) ayant une surface géométrique de 100 cm^2 . Le catalyseur a été dispersé dans une solution aqueuse en présence d'acide nitrique ($\text{pH} = 3$) prévenant ainsi l'agrégation de particules de TiO_2 pendant l'agitation de la suspension. Après imprégnation du support en verre avec le TiO_2 , celui-ci est séché jusqu'à évaporation complète de l'eau. Le support imprégné de catalyseur est ensuite séché à 100°C pendant 1h, puis il est calciné à 475°C pendant 4h afin d'assurer une bonne adhérence entre le support et le catalyseur. Plusieurs couches successives de TiO_2 ont été réalisées afin d'obtenir une densité surfacique supérieure à $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour un support en verre, une densité surfacique (σ) supérieure à $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ permet d'avoir une absorption maximale des photons au

niveau du catalyseur (Doucet *et al*, 2006). Dans notre cas, σ est égale à $0,62 \text{ mg.cm}^{-2}$ engendrant ainsi un rendement optimal.

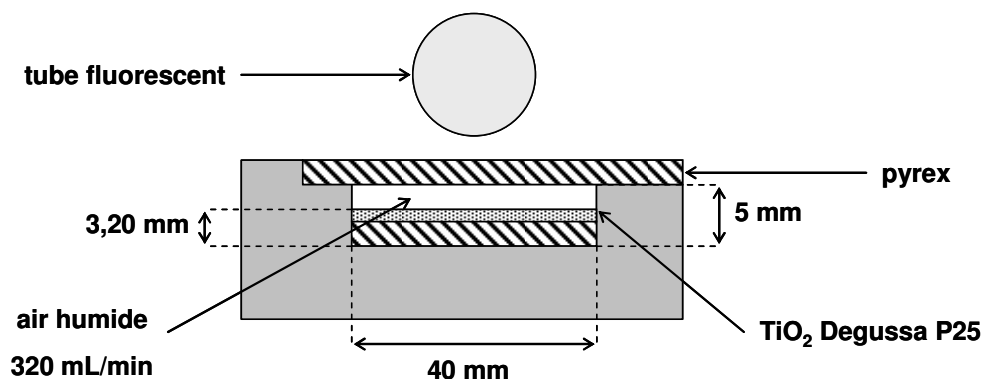


Fig. 3 : Coupe transversale du réacteur photocatalytique « plan » utilisé pour la mise en évidence de radicaux hydroxyles en phase gazeuse.

Le réacteur plan est formé de deux plaques de verre espacées de 1,8 mm (Fig. 3). Il possède une longueur photoactive de 25 cm où la distribution spatiale du tube fluorescent (Philips® TLD 18W/08) est constante. L'espace disponible au fluide gazeux est d'environ 1,8 mm et le volume est d'environ 18 cm^3 . Toutes les expériences ont été réalisées avec un débit total Q_v de 320 mL.min^{-1} préalablement homogénéiser au sein d'une chambre de distribution à l'entrée du réacteur. Le temps de contact au niveau du catalyseur est de l'ordre de 3,4 s. L'humidité relative générée au sein du réacteur a été produite par bullage dans un saturateur remplie d'eau distillée. L'humidité relative au cours des manipulations, soumises à la température ambiante de la pièce, oscillait entre 16 et 21%. Lors des manipulations, la sortie du réacteur plan était directement reliée au barboteur (100 mL) contenant la solution de piégeage (Fig. 4). Les volumes morts ont été minimisés au maximum puisque les radicaux hydroxyles ont une durée de vie assez courte.

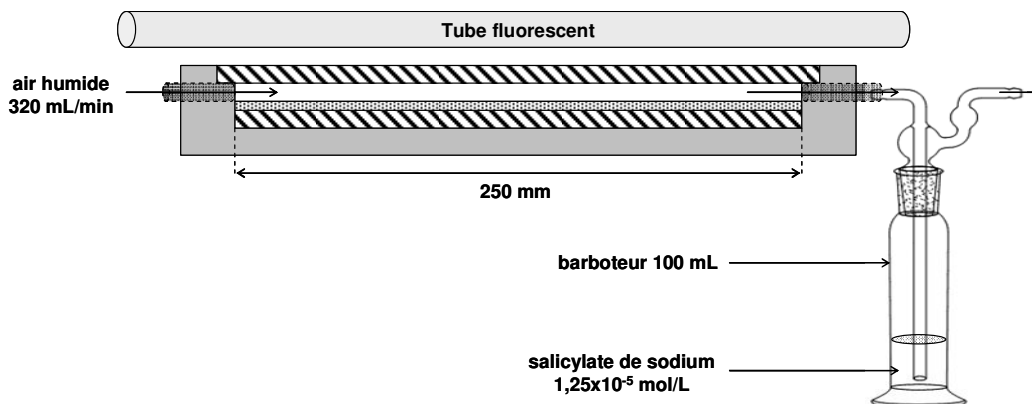


Fig. 4 : Coupe longitudinale du réacteur photocatalytique « plan » utilisé pour la mise en évidence de radicaux hydroxyles en phase gazeuse.

2. Conditions optimales pour la réaction d'hydroxylation

La réaction d'hydroxylation apparaît par l'intermédiaire d'un radical hydroxycyclohexadienyl (Pezo *et al*, 2006). Les positions « *ortho* » et « *para* » au groupe hydroxyle sont plus facilement oxydables que la position « *meta* » pour l'acide salicylique. Le pH peut affecter la réaction en raison des constantes d'acidité de l'acide salicylique (SA). Le pK_{a1} correspondant à la dissociation du groupe carboxyle est de 2,97 et le pK_{a2} , pour la dissociation du groupe hydroxyle est de 13,74. La réaction est basée sur la présence d'espèces carboxylates. Dans ce cas, le pH optimal devrait être compris entre 2,97 et 13,74. Le maximum de réponse est obtenu à **pH 4,5** où l'espèce carboxylate est prédominante (salicylate) (Pezo *et al*, 2006). La concentration en salicylate de sodium a également un effet critique sur l'efficacité de l'hydroxylation. Une concentration en **salicylate de sodium à $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$** ajusté à pH 4,5 avec de l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) est optimale pour le piégeage des radicaux hydroxyles. La concentration des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\bullet$) étant très faible, de longues périodes d'accumulation (24, 48 et 72 h) ont été menées afin d'augmenter la sensibilité de la mesure du 2,5-DHB.

3. Méthode analytique par HPLC/Fluorescence

La détection du 2,5-DHB et du salicylate de sodium a été réalisée par l'utilisation d'un chromatographe liquide à haute performance (HPLC) de type Shimadzu[®] couplé à un détecteur de fluorescence (RF-10A XL) opérant aux longueurs d'ondes optimales suivantes pour les deux composés (2,5-DHB et salicylate : $\lambda_{\text{exc}} = 324 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ems}} = 448 \text{ nm}$). La séparation des composés est effectuée sur une colonne en phase inverse (250 × 4,6 mm i.d., 5 μm) Luna C18(2) 100 Å (Phenomenex[®]). La phase mobile (isocratique, 1,5 mL.min⁻¹) était constituée de tampon acétate (pH 5,9) et de méthanol (90:10 v/v). Le volume injecté sur la colonne chromatographique est de 20 μL . Un détecteur UV (SPD-10 A) couplé en série avant le détecteur de fluorescence a été utilisé pour détecter d'éventuels composés non-fluorescents ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Une courbe d'étalonnage spécifique au 2,5-DHB a été réalisée avec des concentrations allant de 5,2 à 500 ppb (Fig. 5). La détection de cet acide par fluorescence s'avère être une technique largement sensible pour mettre en évidence de très faibles concentrations en 2,5-DHB.

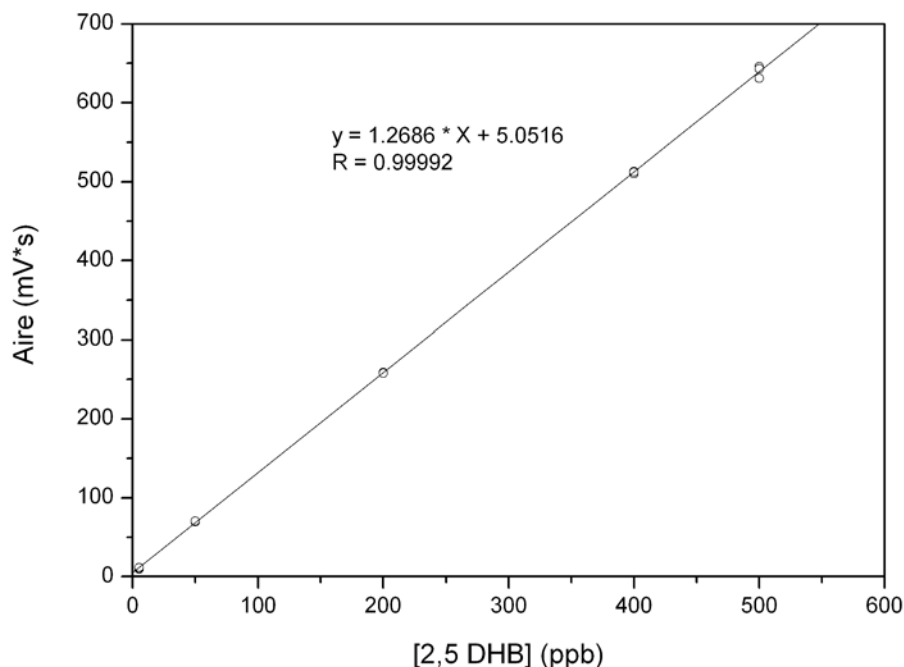


Fig. 5 : Courbe d'étalonnage spécifique à l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque (2,5-DHB).

C. Détermination de la concentration en radicaux hydroxyles

La concentration en radicaux hydroxyles (OH•), exprimée en molécules par cm³ d'air, est déduite de la concentration en 2,5-DHB, exprimée en mol.L⁻¹, en utilisant l'équation suivante (Pezo *et al*, 2006) :

$$[OH\bullet] = \frac{[2,5-DHB] \times V \times N_A}{1000 \times F \times t \times B} \quad (6)$$

Où V (L) représente le volume de la solution après réaction, N_A le nombre d'Avogadro, F (L.min⁻¹) le débit du flux gazeux, t (min) la durée du test et B le coefficient d'hydroxylation qui est défini par le rapport suivant (Pezo *et al*, 2006) :

$$B = \frac{[SA]_f}{[SA]_i} \quad (7)$$

Où $[SA]_f$ représente la concentration en acide salicylique (SA) en fin de réaction d'hydroxylation et $[SA]_i$ la concentration initiale en acide salicylique.

Le volume de la solution d'acide salicylique (SA) a été maintenu constant par de faibles ajouts d'eau distillée pour combler les pertes d'eau dues à l'évaporation (de l'ordre de 3.10⁻³ mL.min⁻¹). Un volume total de 50 mL a été préparé : 48 mL ont été incorporés dans le barboteur et 2 mL ont été conservées à l'abri de la chaleur et de la lumière comme témoin afin de déterminer la concentration initiale d'acide salicylique $[SA]_i$.

D. Résultats du piégeage des radicaux hydroxyles

Des accumulations sur des périodes de 24, 48 et 72 h ont été réalisées. Le volume de la solution d'acide salicylique a été maintenu constant durant chaque test. Le « blanc » correspond à une solution d'acide salicylique qui a été conservé à l'abri de la chaleur et de la lumière pour éviter toutes interférences externes. Le chromatogramme ci-dessous a été obtenu selon la procédure analytique détaillée précédemment avec une détection réalisée par fluorescence. L'acide 2,5-dihydroxybenzoïque (2,5-DHB) et l'acide salicylique (SA) ont respectivement des temps de rétention de 4,09 et 10,68 min. Les différents chromatogrammes révèlent tous une partie très infime de 2,5-DHB (Fig. 6). La détection de cet acide (2,5-DHB) à très faible concentration peut s'expliquer principalement par la présence de résidus dans le système chromatographique (vanne d'injection, boucle d'échantillonnage, seringue...) et la pureté du salicylate de sodium ($\geq 99,5\%$). Malgré toutes les précautions de manipulation, la présence résiduelle de 2,5-DHB s'explique par une sensibilité très importante du détecteur de fluorescence pour cette molécule. Nous avons pu estimer une limite de détection (LD) de l'ordre de 1 ppb ($\sim 6,4 \times 10^{-9}$ mol/L) avec ce système analytique. D'après le chromatogramme ci-dessous il n'existe aucune différence significative entre les différents pics correspondant à différents temps d'accumulation (24, 48 et 72h) et le « blanc » considéré comme témoin. En considérant une hydroxylation quasi nulle de l'acide salicylique ($B \approx 1$) et une durée d'accumulation de 72 h, on peut estimer une limite de détection spécifique aux radicaux OH• dans la phase gazeuse d'environ $1,34 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$. Plusieurs raisons peuvent expliquer une éventuelle non détection de radicaux OH• dans la phase gazeuse : (a) une production à la surface du catalyseur mais sans diffusion dans la phase gazeuse (ou concentrations inférieures à la limite de détection), (b) une possible disparition des radicaux aux parois du réacteur et du barboteur, (c) un temps de passage trop important ne permettant pas l'accumulation par la solution d'acide salicylique (durée de vie des radicaux OH•).

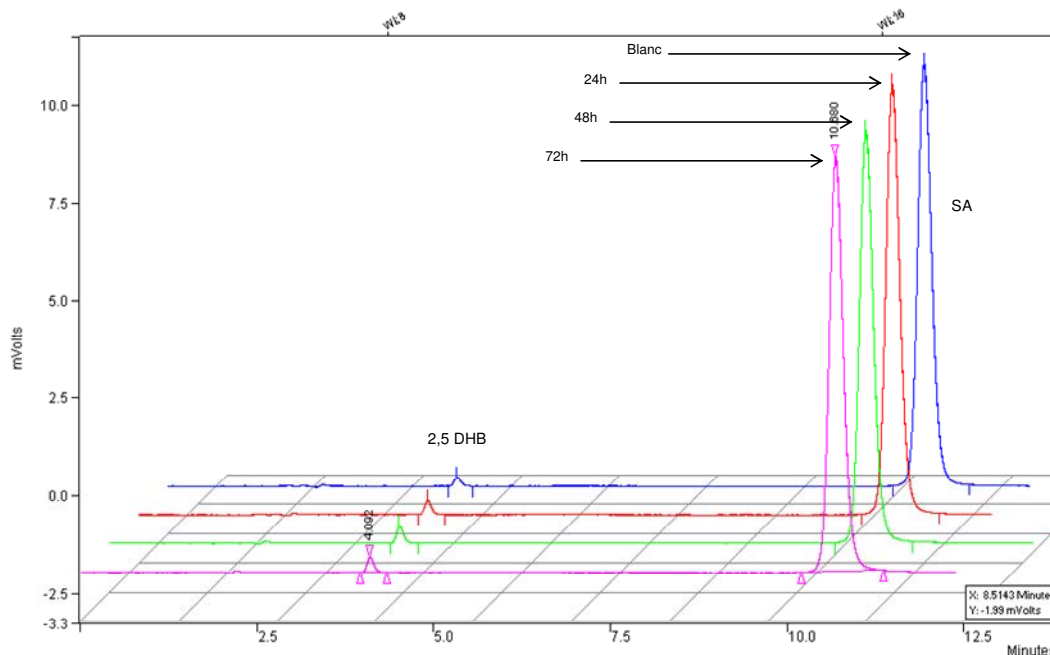


Fig. 6 : Chromatogramme obtenu après différentes périodes d'accumulation pour le piégeage des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\bullet$) par l'acide salicylique (SA).

Des méthodes spectroscopiques par dosage direct *in situ* peuvent être utilisées pour la détection des radicaux en phase gazeuse durant un processus photocatalytique. La détection de radicaux hydroperoxydes ($\text{HO}_2\bullet$) et hydroxyles ($\text{OH}\bullet$) a été réalisée par mesures spectroscopiques au PC2A de Lille :

- $\text{HO}_2\bullet$ par cw-CRDS : *continuous wave-Cavity Ring Down Spectroscopy* ;
- $\text{OH}\bullet$ par LIF : *Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy*.

II. Détection des radicaux $\text{HO}_2\bullet$ par cw-CRDS

A la différence de la plupart des méthodes de spectroscopie d'absorption (loi de Beer-Lambert) où l'information sur l'absorption moléculaire est déduite d'un rapport d'intensité, en CRDS, c'est le taux de perte d'une cavité optique de haute finesse⁴ qui

⁴ La notion de finesse F s'exprime en fonction du coefficient de réflexion R des miroirs selon $F = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}$

est mesuré. Ce taux est obtenu à partir de la décroissance temporelle de l'intensité lumineuse de la cavité lorsque celle-ci a été préalablement injectée.

A. CRDS : principes généraux

1. Emploi d'une source pulsée : CRDS impulsionnelle

Une mesure par CRDS est généralement conditionnée par trois étapes (Brown, 2003) : (1) introduction de la source lumineuse au sein de la cavité optique, (2) réflexion rapide de l'impulsion lumineuse sur chacun des miroirs en perdant à chaque réflexion une partie de son énergie et (3) observation du déclin temporel au sein de la cavité. La Fig. 7 montre un schéma général d'une cavité optique munie de deux miroirs.

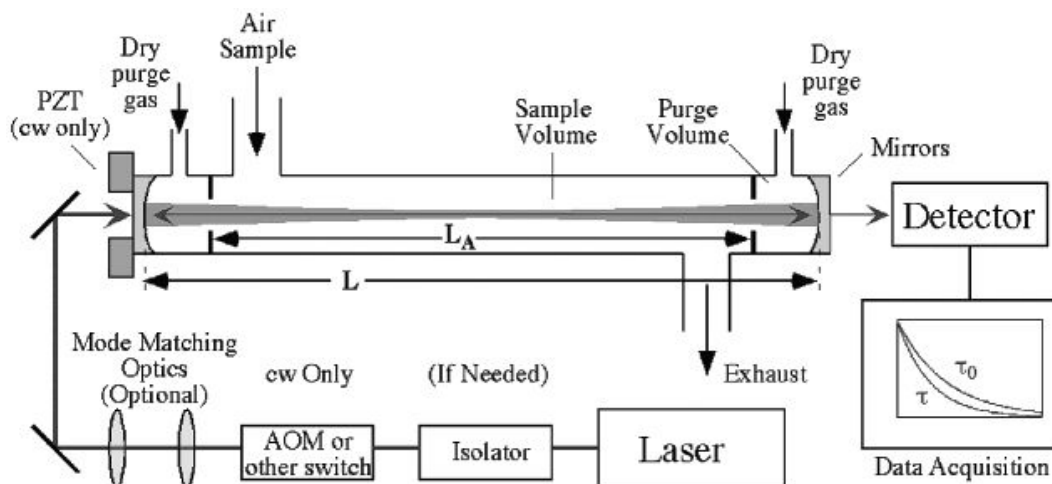


Fig. 7 : Schéma de principe d'un CRDS. PZT : transducteur piézoélectrique, AOM : modulateur acousto-optique (Brown, 2003).

D'après la Fig. 8, la spectroscopie CRDS est basée sur le piégeage d'une brève impulsion laser dans une cavité optique formée par deux miroirs (M_1 et M_2) hautement réfléchissants (coefficients de réflexion R) séparés d'une distance L .

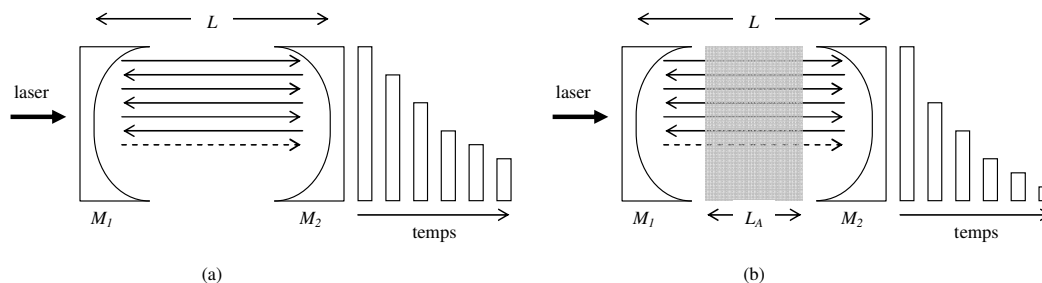


Fig. 8 : Principe de base de la méthode CRDS. Décroissances temporelles dans la cavité optique vide (a) et en présence d'un absorbant (b).

L'impulsion lumineuse au sein de la cavité optique va se réfléchir alternativement sur chacun des miroirs en perdant à chaque réflexion une partie de son énergie. Dans ce cas, le profil temporel de l'intensité lumineuse transmise par la cavité sera représenté par un train décroissant d'impulsions lumineuses séparées par le temps que mettent les photons pour effectuer un aller et retour au sein de la cavité. Par exemple, pour une cavité optique de 1 m, ce temps t_{AR} sera égale à :

$$t_{AR} = \frac{2L}{c} = 6,7 \text{ ns} \quad (8)$$

Où L représente la longueur de la cavité et c la célérité de la lumière (3×10^8 m/s). En l'absence de toute substance absorbante, les pertes de la cavité sont provoquées par la transmission des miroirs ainsi que par les pertes par diffraction et diffusion à la surface de ceux-ci. Plus le coefficient de réflectivité (R) des miroirs est élevé, plus le temps de déclin est long. Pour des systèmes « ring-down » typiques, les constantes de temps obtenues varient entre la μs et la centaine de μs , ce qui représente des chemins optiques variant entre quelques centaines de mètres et quelques dizaines de kilomètres.

La constante de temps τ du signal de décroissance de l'intensité est appelée « temps de déclin » ou encore « temps de ring-down ». Pour une cavité vide, ce temps de déclin τ_0 s'exprime par la relation suivante (Mazurenka *et al*, 2005) :

$$\tau_0 = \frac{L}{c} \frac{1}{(1-R)} \quad (9)$$

Le paramètre mesuré au cours d'expérience CRDS est ce temps caractéristique τ de la décroissance exponentielle de la radiation dans la cavité (Thiébaud *et al*, 2007; Thiébaud and Fittschen, 2006) :

$$I(t) = I(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (10)$$

Où $I(t)$ et $I(0)$ représentent les signaux transmis par la cavité optique. Ce temps caractéristique correspond à la durée au bout de laquelle l'intensité lumineuse de l'instant initial est divisé par e (2,72).

Si la cavité contient une espèce absorbante alors les pertes additionnelles induisent une décroissance exponentielle plus rapide où L_A étant le chemin d'absorption (Brown, 2003; Thiébaud *et al*, 2007; Thiébaud and Fittschen, 2006) :

$$\tau = \frac{L}{c(1-R+\alpha L_A)} \quad (11)$$

Le temps de déclin de la cavité τ est ainsi directement lié à l'absorption moléculaire α et à la réflectivité des miroirs R . La mesure du temps de déclin en absence (τ_0) et en présence (τ) d'un absorbant conduira directement à sa concentration $[A]$ pour une section efficace d'absorption σ donnée (Brown, 2003; Thiébaud *et al*, 2007; Thiébaud and Fittschen, 2006) :

$$\alpha = [A] \times \sigma = \frac{R_L}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (12)$$

Où α représente le coefficient d'absorption (cm^{-1}) de l'espèce absorbante, c la vitesse de la lumière et R_L le rapport de la longueur de la cavité (L) sur le chemin d'absorption (L_A) (Fig. 7).

La sensibilité de la CRDS provient en grande partie de la longueur du trajet optique développé au sein de la cavité optique. La sensibilité d'une mesure CRDS peut être évaluée selon l'expression suivante lorsque $\tau \rightarrow \tau_0$ (Brown, 2003; Brown *et al*, 2002; Mazurenka *et al*, 2005) :

$$\alpha_{\min} = \frac{R_L}{c} \frac{(\tau_0 - \tau)_{\min}}{\tau_0^2} \quad (13)$$

Où α_{\min} ($\text{cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$) représente le plus petit coefficient d'absorption mesurable et la quantité $(\tau_0 - \tau)_{\min}$ la plus petite différence mesurable entre les deux constantes de temps.

Dans cette partie, le modèle de propagation d'une impulsion lumineuse dans une cavité a été présenté. Celui-ci est valable lorsque la durée des impulsions est suffisamment brève pour ne pas qu'il y ait recouvrement de l'onde qui se propage dans la cavité elle-même. Dans le cas où la radiation incidente est continue, la cavité optique doit être considérée comme une cavité résonante de type *Fabry-Perot* (Annexe VI-1).

2. Emploi d'une source continue : cw-CRDS

Pour mettre en œuvre une technique par cw-CRDS (continuous wave-CRDS), il est nécessaire de réaliser dans un premier temps l'excitation sélective de l'un des modes de la cavité. Quand la fréquence d'un mode de la cavité coïncide avec la fréquence du laser, l'énergie piégée dans la cavité augmente et par conséquent, l'intensité transmise par la cavité augmente aussi. Afin d'observer la relaxation des photons piégés dans la cavité, il est nécessaire d'interrompre l'émission du faisceau laser source. La Fig. 9 dresse une comparaison entre une CRDS impulsionnelle et une CRDS avec laser à émission continue (cw-CRDS). Les conditions de fonctionnement d'un spectromètre cw-CRDS sont résumées dans l'Annexe VI-2.

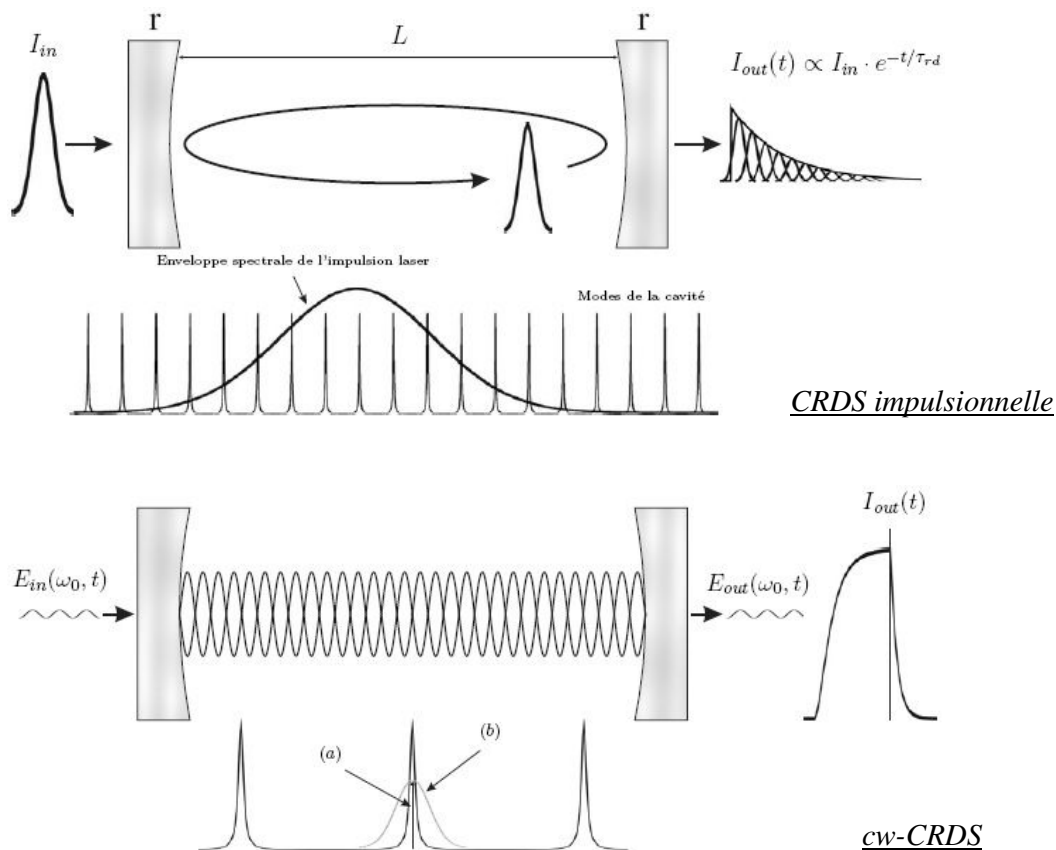


Fig. 9 : Comparaison entre CRDS impulsionnelle et cw-CRDS. *CRDS impulsionnelle* : une impulsion lumineuse est piégée dans une cavité optique. La relaxation de l'intensité transmise par la cavité suit une loi exponentielle. L'enveloppe spectrale de l'impulsion laser est également illustrée et comparée aux modes de la cavité. *cw-CRDS* : l'injection est réalisée par un processus d'interférences constructives. Après avoir obtenu le régime stationnaire, l'excitation incidente est interrompue permettant la relaxation exponentielle. Dans le cas (a), l'onde incidente est monochromatique et sa fréquence coïncide avec la fréquence d'un mode de la cavité. Pour une description plus réaliste (b), il faut considérer la raie spectrale d'émission laser (Motto-Ros, 2005).

B. Dispositif expérimental de cw-CRDS

Le dispositif expérimental et les manipulations mis en oeuvre au PC2A ont été développés par Jérôme Thiébaud lors de sa thèse dans l'équipe de Christa Fittschen.

Le spectromètre cw-CRDS développé pour mettre en évidence la présence de radicaux $\text{HO}_2\bullet$ dans la phase gazeuse durant un processus photocatalytique est représenté sur la Fig. 10. Il reste similaire à celui décrit dans une étude précédente (Thiébaud and Fittschen, 2006). Quelques modifications ont été apportées, en particulier au niveau du système de photolyse, le laser excimère pulsé a été substitué par des lampes UV

permettant une activation photonique en continu du TiO₂. Dans cette étude, le support photocatalytique distribué par la société Ahlström a été utilisé durant les tests spectroscopiques. Celui-ci possède les caractéristiques suivantes : TiO₂ PC 500 (100% anatase, 18 g/m²), liant inorganique (SiO₂, 20 g/m²) et zéolithes (2 g/m²).

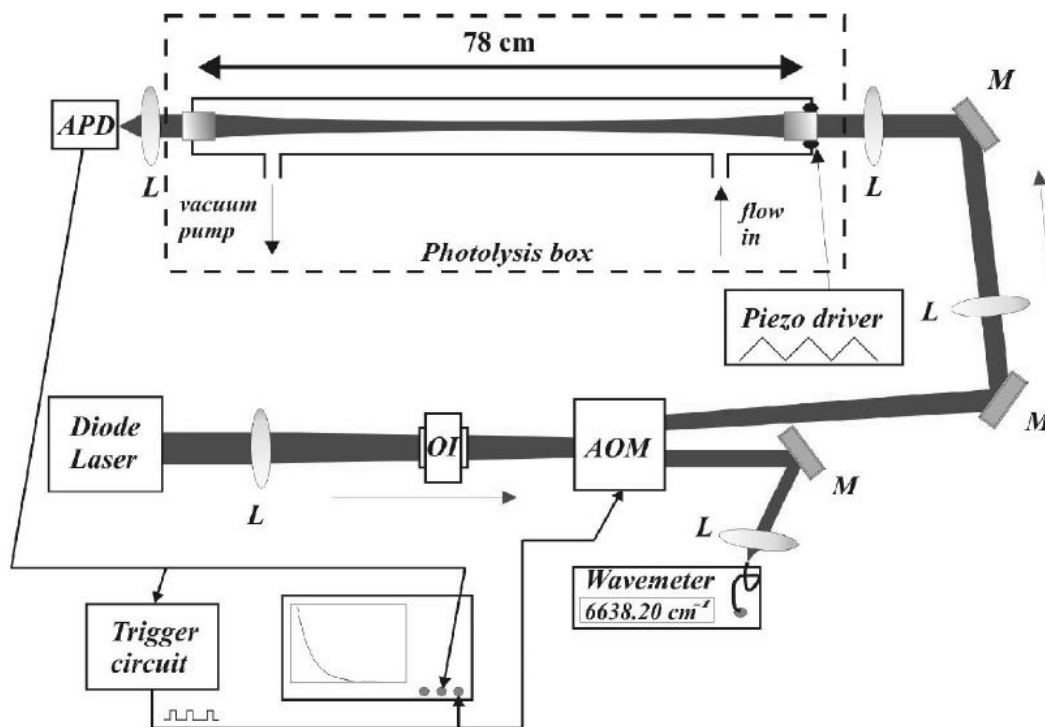


Fig. 10 : Représentation schématique du spectromètre cw-CRDS développé par le PC2A. OI : isolateur optique, AOM : modulateur acousto-optique, APD : photodiode à effet avalanche, L : lentille, M : miroir (Thiebaud *et al*, 2008).

Le système de photolyse (*photolysis box*) représenté sur la Fig. 10 est une boîte ($48 \times 37 \times 90$ cm) recouverte d'un film d'aluminium permettant ainsi la réflexion des radiations UV. Trois lampes à vapeur de mercure ayant une longueur d'onde centrée sur 350 nm ($L = 80$ cm, $P = 40$ W) ont été fixées sur le dessus de la boîte provoquant ainsi l'activation photonique du catalyseur. La cellule en verre, positionnée 20 cm en dessous des lampes UV, possède une longueur de 78 cm avec un diamètre interne de 2,4 cm. Les deux extrémités de la cellule sont reliées à un bloc d'aluminium muni de joints toriques assurant l'étanchéité pour permettre le vide. Chaque bloc d'aluminium assure le maintien du miroir constituant la cavité optique. Ces blocs amovibles permettent l'introduction du support photocatalytique au sein de la cellule. Le papier

Ahlström est placé sur la paroi interne de la cellule tubulaire en verre et la détection des radicaux $\text{HO}_2\bullet$ s'effectue au centre de celle-ci : la distance entre le support photocatalytique et le volume de détection est d'environ 1 cm.

La détection de $\text{HO}_2\bullet$ dans la phase gazeuse est basé sur des travaux précédents (Thiébaud and Fittschen, 2006) : il a été montré une détection sensible et sélective des radicaux $\text{HO}_2\bullet$ par cw-CRDS dans le proche infrarouge⁵. Récemment, le spectre d'absorption du radical $\text{HO}_2\bullet$ a été obtenu entre 6604 et 6696 cm^{-1} incluant les sections efficaces des lignes les plus intenses dans cette gamme (Thiébaud *et al.*, 2007). La ligne la plus intense a été observée à 6638,20 cm^{-1} avec une section efficace spécifique égale à $\sigma_{6638,20} = 2,72 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ pour une pression de 50 torr ($\sim 66 \text{ mbar}$) (Fig. 11). La détection des radicaux $\text{HO}_2\bullet$ a été effectuée à cette longueur d'onde (6638,20 cm^{-1}) afin d'obtenir une limite de détection la plus faible possible.

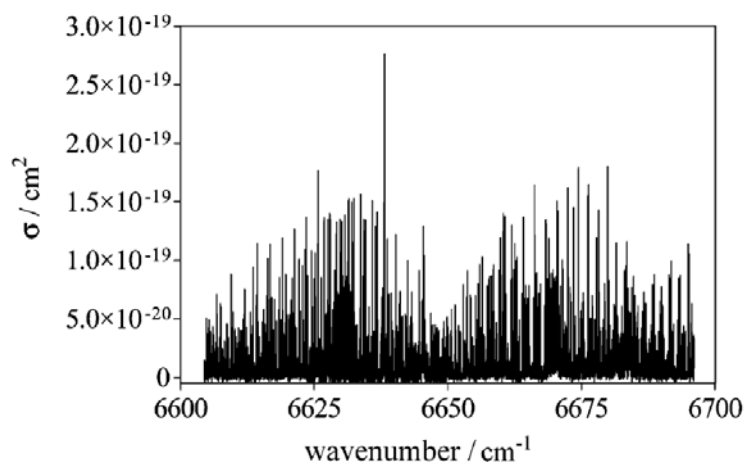


Fig. 11 : Spectre d'absorption du radical $\text{HO}_2\bullet$ obtenu entre 6604 (1514) et 6696 cm^{-1} (1493 nm) à 50 torr (66 mbar) (Thiébaud *et al.*, 2007).

La radiation est émise, via une fibre optique, par une diode laser DFB⁶ *Fitel-Furukawa* accordable entre 1504 (6648,9) et 1508 nm (6631,3 cm^{-1}). La puissance de l'émission laser atteint une valeur maximale de 20 mW à 1506,8 nm. Comme le montre la Fig. 10, le faisceau laser rencontre en premier lieu un ensemble formé de deux lentilles, d'un isolateur optique (OI) et d'un modulateur acousto-optique (AOM). Le rôle de l'OI est de prévenir les problèmes de réflexion pouvant perturber le fonctionnement de la diode

⁵ IR proches (700 – 1400 nm) ; IR moyens (1500 – 3000 nm) ; IR lointains (3000 – $1 \cdot 10^6$ nm)

⁶ Distributed feed-back

laser. L'AOM assure une fonction d'interrupteur rapide en arrêtant la propagation du rayonnement. La paire de lentilles, placée à l'entrée et à la sortie de cet ensemble, assure la focalisation au centre de l'AOM puis la collimation⁷ du faisceau : (a) concordance avec le mode transverse fondamental TEM₀₀ (Annexe A) de la cavité et (b) limitation de modes d'ordre plus important. Ceci permet d'obtenir un peigne de modes de la cavité « propre » où chaque mode est séparé par un intervalle spectral libre $FSR = c/2L$. La cavité est composée de deux miroirs concaves distants d'une longueur de 78 cm donnant ainsi un intervalle spectral libre $FSR = 192$ MHz.

La cavité optique voit sa longueur modulée au cours du temps par un signal triangulaire. Ceci est rendu possible en fixant le miroir d'entrée de la cavité sur un transducteur piézoélectrique. Ce composant permet en effet d'ajuster avec précision la position du miroir sur une plage de 5 μm en appliquant une tension variant entre 0 et - 1000 V. L'élément piézoélectrique reçoit un signal triangulaire de fréquence comprise entre 40 et 80 Hz et d'amplitude suffisante pour couvrir un intervalle spectral libre FSR de la cavité. On s'assure ainsi de l'excitation du mode TEM₀₀ sur les pentes positive et négative du signal triangulaire donnant deux événements ring-down par période de modulation.

Le signal optique transmis par la cavité est détecté par une photodiode à effet avalanche (APD) connecté à un circuit de déclenchement : lorsque l'intensité du signal atteint le niveau de déclenchement, l'AOM est interrompu et le signal de ring-down est enregistré par un oscilloscope numérique *Tektronix TDS 5052*. Cette approche permet d'obtenir des décroissances exponentielles « propres » et reproductibles. Le temps de déclin ou de ring-down dans le résonateur vide était $\tau_0 = 55 \mu\text{s}$ à 6638,20 cm^{-1} . Le spectromètre mesure le coefficient d'absorption α par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$\alpha_{6638,20} = [HO_2^*] \times \sigma_{6638,20} = \frac{L}{(c \cdot L_A)} \times \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (14)$$

⁷ Action de rendre et de maintenir parallèles les rayons d'un faisceau électronique dans une section donnée sur une longueur donnée

Où $[\text{HO}_2\bullet]$ représente la concentration en radicaux $\text{HO}_2\bullet$ intégrée sur la distance d'absorption L_A . On peut exprimer la limite de détection d'un système CRDS comme la plus petite valeur de coefficient d'absorption mesurable α_{\min} donnée par (Mazurenka *et al*, 2005) :

$$\alpha_{\min} = \frac{L}{c \cdot L_A \tau_0} \frac{\Delta \tau_{\min}}{\tau_0} \quad (15)$$

Où $\Delta \tau_{\min}$ représente la plus petite différence détectable entre les deux constantes de temps (τ_0 et τ) au sein de la cavité optique. Pour ce système, un temps de déclin à vide τ_0 de 55 μs à 6638,20 cm^{-1} et un rapport $\Delta \tau_{\min}/\tau_0$ égal à 1,5% ont été déterminés par la modélisation de décroissances individuelles. La longueur de la cavité (L) mesure 78 cm tandis que le chemin optique d'absorption (L_A) est de 60 cm (longueur du support Ahlström), dans ce cas, $\alpha_{\min} = 1,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$.

Le terme de *sensibilité* est parfois utilisé pour déterminer le coefficient NEA⁸ qui indique le plus petit coefficient d'absorption (α_{\min}) caractérisé à partir des pertes au sein d'une cavité vide pour un temps d'intégration de 1 s. Le coefficient NEA est généralement exprimé en $\text{cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$ et il prend la forme littérale suivante (Mazurenka *et al*, 2005) :

$$NEA = \sqrt{\frac{2}{f_{\text{acq}}}} \frac{\Delta \tau_{\min}}{c \cdot \tau_0^2} \frac{L}{L_A} \quad (16)$$

Où f_{acq} représente la fréquence d'acquisition des ring-down ($f_{\text{acq}} = 2f$). Si on considère un dispositif et une concentration stables dans le temps, le moyennage des valeurs mesurées permet d'améliorer la précision du temps : α_{\min} ($\text{cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$) devient alors également inversement proportionnelle à la racine carrée de la fréquence d'acquisition f_{acq} . Durant cette étude, si on considère une fréquence d'acquisition $f_{\text{acq}} = 120 \text{ Hz}$ (120 décroissances par seconde) correspondant à une fréquence de modulation $f = 60 \text{ Hz}$ et un évènement par passage en résonance, on obtient $\alpha_{\min} = 1,5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$. Ce

⁸ Noise-equivalent absorption

travail a été réalisé à un nombre d'onde de $6638,20 \text{ cm}^{-1}$ et une pression de 25 torr⁹, correspondant ainsi à une section efficace d'absorption de $\sigma = 3,4 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ (Thiébaud *et al*, 2007). On peut alors en déduire une concentration minimale détectable pour les radicaux HO₂• en phase gazeuse : $[\text{HO}_2\bullet]_{\min} = 4,4 \times 10^9 \text{ (molécules) cm}^{-3}$. Ces valeurs se situent dans la gamme des valeurs citées dans la littérature pour de nombreux montages cw-CRDS de référence : $10^{-12} - 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$ (Brown, 2003).

C. Résultats et discussion

Afin d'obtenir le spectre d'absorption du radical HO₂• par cw-CRDS, les radicaux furent générés par photolyse du chlore moléculaire Cl₂ à 351 nm en présence de méthanol CH₃OH et d'oxygène moléculaire O₂ selon la séquence de réactions suivante :



Dans une étude antérieure du PC2A, la ligne d'absorption la plus intense se situe à $6638,20 \text{ cm}^{-1}$ pour le radical HO₂• (Thiébaud *et al*, 2007). La partie de ce spectre a été mise en évidence avec ce nouveau dispositif expérimental. Le spectre représenté sur la Fig. 12 a été obtenu en photolysant $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ de Cl₂ dans 25 torr de O₂ et en présence de CH₃OH à l'état de traces correspondant à une concentration quasi stationnaire de $[\text{HO}_2\bullet] = 4,3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. La perturbation visible sur la ligne de base du spectre n'est pas due au bruit aléatoire mais dépend de la précision de l'alignement : lorsque la lumière excitant la cavité est réfléchiée par plusieurs surfaces optiques (lentilles, fibre optique, détecteur), des interférences peuvent apparaître sur la ligne de base (Macko *et al*, 2004).

⁹ 33 mbar

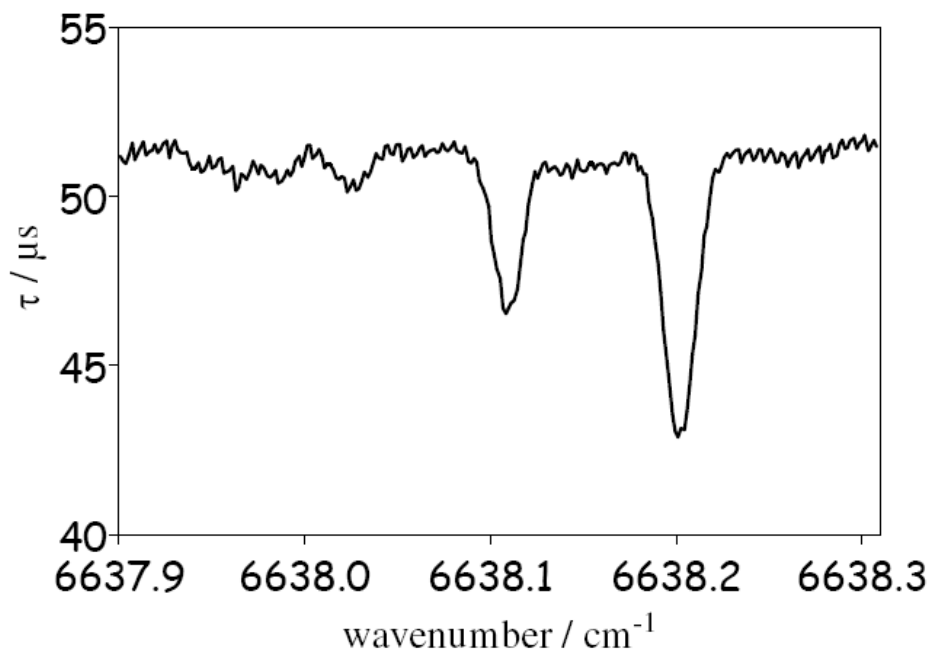


Fig. 12 : Spectre d'absorption du radical $\text{HO}_2\bullet$ obtenu après photolyse de Cl_2 en présence de CH_3OH et O_2 , $[\text{HO}_2\bullet] = 4,3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ (Thiebaud *et al*, 2008).

Après l'obtention du spectre de $\text{HO}_2\bullet$, une bande du support photocatalytique Ahlström d'environ 380 cm^2 a été insérée à l'intérieur du réacteur couvrant sa paroi interne. La totalité du support photocatalytique Ahlström a été complètement imprégné de méthyléthylcétone (MEK) par trempage direct dans le solvant organique. Des tentatives antérieures, recouvrant les parois internes du réacteur avec le « papier » sec et utilisant uniquement un flux saturé en MEK, se sont montrées infructueuses. En effet, lorsque que la cellule était placée sous vide, la formation d'un nuage de poussières (TiO_2 , SiO_2 , zéolithes et probablement de fines fibres cellulosiques) entraînait la contamination des miroirs de la cavité optique. De plus, un flux de O_2 avec un débit total de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ barbotait au travers d'une solution de MEK contenue dans un saturateur. Une pression totale de 25 torr était maintenue dans le réacteur avec des concentrations en MEK et O_2 , respectivement d'environ $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $6,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, en considérant une saturation du flux de O_2 . Sous ces conditions opératoires, le temps de contact au sein de la cellule était d'environ 5 s. Le temps de déclin et la longueur d'onde ($6638,20 \text{ cm}^{-1}$) étaient continuellement contrôlés durant les expériences.

Le nombre d'onde était centré sur $6638,20 \text{ cm}^{-1}$, bande d'absorption maximale du spectre (Fig. 12). Après stabilisation de la ligne de base, l'activation photonique du

média photocatalytique est initiée par l'allumage des lampes UV ($\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$) : le temps de déclin ou de *ring-down* subit alors une faible variation de $55,01 \pm 0,03 \mu\text{s}$ à $54,97 \pm 0,03 \mu\text{s}$, correspondant à $[\text{HO}_2\bullet] = 1,3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ (*on-line*, Fig. 13). Après arrêt des lampes UV, le temps de *ring-down* a retrouvé sa valeur initiale. Cependant, la même diminution du temps de *ring-down* (de $54,75 \pm 0,03 \mu\text{s}$ à $54,70 \pm 0,03 \mu\text{s}$) a été détectée après le changement de la longueur d'onde de la diode laser à $6638,15 \text{ cm}^{-1}$ où l'absorption du radical $\text{HO}_2\bullet$ est insignifiante (*off-line*, Fig. 13). Ces faibles changements du temps de *ring-down* ne sont pas dus à la présence des radicaux $\text{HO}_2\bullet$ dans la phase gazeuse mais ils ont été attribués au gradient de température causé par l'allumage des lampes UV. En conclusion, la concentration en radicaux $\text{HO}_2\bullet$ semble être inférieure à $1,3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ sous nos conditions opératoires durant l'oxydation photocatalytique de la MEK.

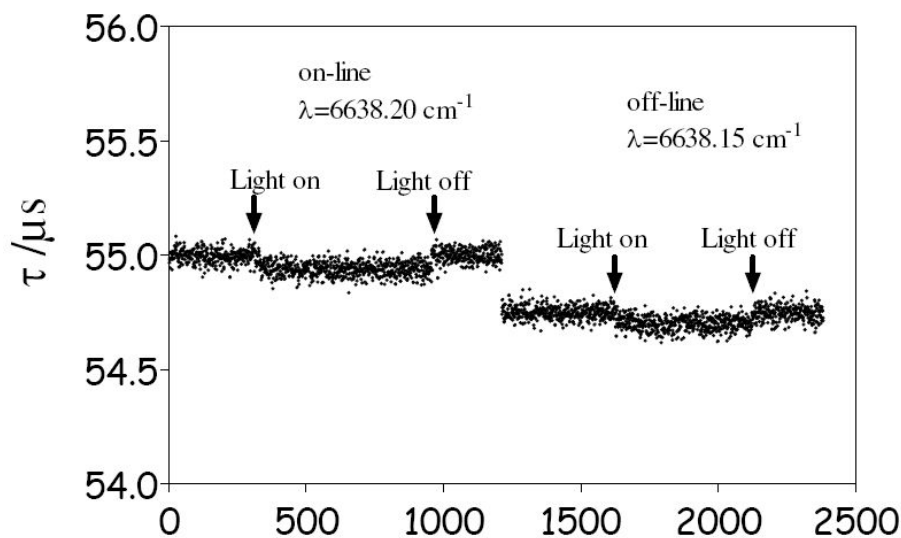


Fig. 13 : Signaux de *ring-down* obtenus à $6638,20 \text{ cm}^{-1}$ et $6638,15 \text{ cm}^{-1}$ avec et sans UV. Chaque point correspond à la moyenne de 120 événements *ring-down* (Thiebaud *et al*, 2008).

Plusieurs conditions pourraient entraîner une diminution de la concentration détectée en radicaux $\text{HO}_2\bullet$ par rapport à la formation potentielle de radicaux à la surface de TiO_2 :

(a) Les radicaux doivent diffuser depuis la surface de TiO_2 vers le volume de détection. Ces deux zones sont espacées de 1 cm l'une de l'autre. A partir du coefficient de diffusion des radicaux $\text{HO}_2\bullet$ dans l'hélium $D = 430 \text{ cm}^2 \text{ torr s}^{-1}$, le coefficient de diffusion dans l'air $D = 107 \text{ cm}^2 \text{ torr s}^{-1}$ de ce même radical peut être déduit (Ivanov *et*

al, 2007). Le temps de mélange t_m requis pour la diffusion dans le gaz vecteur en considérant une réduction de 5% de la concentration en radical par rapport à sa valeur initiale peut être défini (Keyser, 1984) :

$$t_m = \frac{a^2}{5 \cdot D} \quad (20)$$

Où D représente le coefficient de diffusion (cm^2/s) et a le rayon du tube (cm). Sous nos conditions opératoires, t_m équivaut à environ 0,02 s, soit très inférieur au temps de passage (5 s) au sein du réacteur. Par conséquent, les radicaux $\text{HO}_2\bullet$ formés à la surface et diffusés dans la phase gazeuse ont le temps pour atteindre le volume de détection.

(b) Les radicaux $\text{HO}_2\bullet$ peuvent également réagir entre eux (recombinaison) dans la phase gazeuse selon la réaction suivante : $2\text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$. Cette réaction d'ordre 2 possède une constante de vitesse $k_{298} = 1,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson *et al*, 2004). Le temps de demi-vie pour une concentration initiale sensiblement supérieure à notre limite de détection aboutit à environ $t_{1/2} = 1/(2 \cdot k_{298}[\text{HO}_2\bullet]_0) \approx 30 \text{ s}$, soit 6 fois plus grand que le temps de passage au sein du réacteur. On peut alors en déduire que la recombinaison des radicaux $\text{HO}_2\bullet$ est quasiment négligeable dans nos conditions opératoires : si les radicaux $\text{HO}_2\bullet$ sont formés à la surface du catalyseur et émis dans la phase gazeuse à une concentration supérieure à notre limite de détection, ils ne se recombineront pratiquement pas entre eux avant d'atteindre le volume de détection. Cependant, les parois du réacteur peuvent entraîner une recombinaison hétérogène suite à l'adsorption aux parois de radicaux libres se transformant ultérieurement en produits moléculaires. Dans les réactions d'oxydation d'espèces hydrocarbonées, les radicaux peroxydiques de type $\text{RO}_2\bullet$ et $\text{HO}_2\bullet$ se montrent particulièrement sensibles à la nature de la paroi du réacteur.

(c) D'autres réactions en phase gazeuse pourraient avoir lieu sans pour autant engendrer une forte diminution de la concentration des radicaux $\text{HO}_2\bullet$. La réaction entre $\text{HO}_2\bullet$ et les radicaux $\text{OH}\bullet$ ($\text{OH}\bullet + \text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$), potentiellement formés et diffusés dans la phase gazeuse, est assez rapide ($k'_{298} = 1,1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Cependant, les

radicaux hydroxyles ($\text{OH}\bullet$) réagiront, malgré une constante de vitesse plus faible ($k_{298} = 1,04 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Jimenez *et al*, 2005)), préférentiellement avec la MEK puisque sa concentration est très élevée : $r = k_{298}[\text{OH}\bullet]\cdot[\text{MEK}] \gg r' = k'_{298}[\text{OH}\bullet]\cdot[\text{HO}_2\bullet]$. Par conséquent, la réactivité des radicaux $\text{HO}_2\bullet$ à température ambiante avec la MEK est trop faible pour induire une perte significative de radicaux $\text{HO}_2\bullet$ dans la phase gazeuse.

Selon ces considérations, nous pouvons conclure que les radicaux $\text{HO}_2\bullet$ ne sont pas émis dans la phase gazeuse en concentration détectable durant la dégradation photocatalytique de la MEK. Par conséquent, les radicaux $\text{HO}_2\bullet$ ne constituent pas les principaux radicaux contribuant à la dégradation de composés organiques dans la phase gazeuse pour différentes raisons :

- Les radicaux $\text{HO}_2\bullet$ ne sont peut-être pas produits par activation photonique à la surface du catalyseur TiO_2 ;
- Les radicaux $\text{HO}_2\bullet$ sont potentiellement produits à la surface du catalyseur mais sans diffusion dans la phase gazeuse ;
- La formation et la diffusion de $\text{HO}_2\bullet$ dans la phase gazeuse sont éventuellement possibles mais seulement à très faibles concentrations, nettement inférieures à notre limite de détection. Ainsi la réaction de dégradation entre la MEK et les radicaux $\text{HO}_2\bullet$ dans la phase gazeuse serait très minoritaire. Ces radicaux hydroperoxydes sont réputés moins réactifs que les radicaux hydroxyles ($\text{OH}\bullet$). Comme suggéré par plusieurs auteurs, les radicaux $\text{OH}\bullet$ sont probablement incriminés dans les processus d'oxydation dans la phase gazeuse (Kubo and Tatsuma, 2005; Kubo *et al*, 2004; Tatsuma *et al*, 2001).

Ces résultats ont fait l'objet d'une publication : J. Thiebaud, A. Parker, C. Fittschen, G. Vincent, O. Zahraa, P.M. Marquaire, 2008, Detection of HO_2 Radicals in the Photocatalytic Oxidation of Methyl Ethyl Ketone, *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 2239-2243.

III. Détection des radicaux OH• par LIF

A. Principe de la fluorescence

L'émission de fluorescence fait intervenir trois processus successifs (Fig. 14) :

- **Etape 1** : un photon d'énergie $h\nu_{EX}$, fourni par une source lumineuse externe telle qu'un laser ou une lampe UV, est absorbé par le fluorochrome (e.g. OH•), permettant le passage à un état excité des doublets électroniques (S'_1).
- **Etape 2** : cet état excité (S'_1) dure généralement un temps très limité, de l'ordre de la nanoseconde. Pendant ce temps, le fluorochrome subit des changements conformationnels et il est sujet à de multiples interactions avec son environnement. L'énergie de S'_1 est partiellement dissipée soit sous forme de chaleur ou bien par transfert d'énergie entre les fluorochromes. Le fluorochrome possède donc une énergie interne (S_1) plus faible que l'énergie (S'_1) initiale.
- **Etape 3** : un photon $h\nu_{EM}$ est réémis, permettant au fluorochrome de retourner à son état énergétique fondamental. Du fait de la dissipation d'énergie pendant l'état d'excitation, l'énergie du photon réémis est plus basse et donc la longueur d'onde est plus élevée, par conséquent $h\nu_{EX} > h\nu_{EM}$ et $\lambda_{EX} < \lambda_{EM}$.

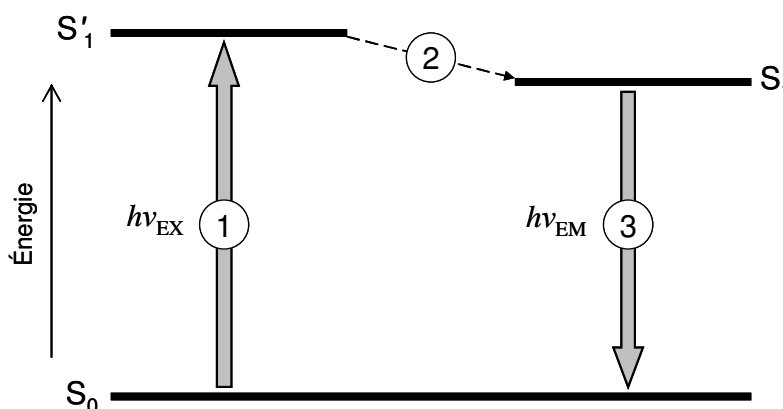


Fig. 14 : Principe de la fluorescence.

B. Dispositif expérimental de LIF

La LIF (*Laser Induced Fluorescence*) repose sur le principe d'excitation d'une molécule au moyen d'un rayonnement laser afin d'observer la fluorescence émise lors de la désexcitation. Il s'agit d'un phénomène de courte durée dont le profil temporel peut être ajusté par une décroissance exponentielle. La cellule de réaction est formée d'un tube avec une croix centrale présentant 6 ouvertures. L'axe principal x possède une longueur totale de 80 cm, tandis que les 2 autres axes (y, z) sont plus petits (40 cm chaque) : y et z représentent, respectivement, les axes parallèle et perpendiculaire à la table (Fig. 15).

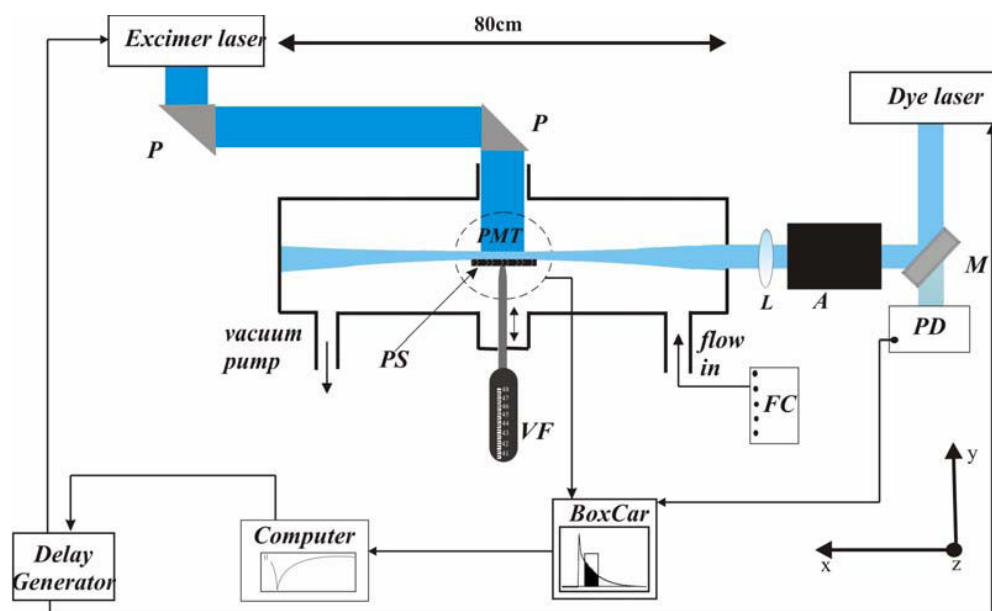


Fig. 15 : Représentation schématique du dispositif expérimental. VF : vacuum motion feedthrough, PS : photocatalytic surface, P : prism, PD : photodiode, FC : flow controller, M: mirror, A: attenuator, L: lens, PMT: photomultiplier tube.

Le support photocatalytique en fibres cellulosiques (TiO₂ Millennium PC500, 100% anatase) commercialisé par la société Ahlström a été utilisé pour cette expérience. Un disque en papier avec un diamètre de 2 cm a été fixé sur un dispositif micrométrique permettant un déplacement horizontal au sein du volume de détection (*vacuum motion, Caburn*). Le « *vacuum motion* » est connecté à l'une des ouvertures de l'axe y : le papier étant parallèle au plan x - z , il peut être déplacé horizontalement jusqu'à une distance de 5 cm le long de l'axe y . Le processus photocatalytique est initié par un pulse du laser à excimère (*Lambda Physik LPX 202i*), opérant à 248 nm avec une énergie moyenne de

400 mJ/pulse. Des expériences complémentaires ont également été réalisées à 351 nm. Le faisceau du laser à excimère pénètre dans la cellule de réaction au travers d'une fenêtre en quartz avec un diamètre 2 cm selon l'axe y . Celui-ci est aligné afin d'atteindre directement le centre du support photocatalytique (papier Ahlström).

La concentration relative des radicaux $\text{OH}\cdot$ est déduite de l'intensité de LIF intégrée. La sonde laser est fournie par un laser à colorant (*Quantel TDL50, Rhodamin 590*) pompé par un laser Nd : YAG (*Quantel YG 780*) employé à une fréquence de 10 Hz. Ce type de laser bénéficie d'une grande accordabilité : la gamme spectrale accessible va dépendre du colorant utilisé et la fréquence émise est sélectionnée grâce à un réseau placé dans la cavité laser. La sonde laser est ensuite alignée afin de se propager parallèlement au support photocatalytique, le long de l'axe x de la cellule. Afin d'obtenir une bonne résolution spatiale et temporelle au niveau du centre de la cellule, le faisceau ($6 \times 4 \text{ mm}^2$, 3–10 mJ/pulse) a été focalisé au travers d'une lentille en quartz. Le diamètre du faisceau était ainsi minimal ($\ll 1 \text{ mm}$) lors de son passage à proximité du support photocatalytique. L'utilisation d'un atténuateur (*Newport Model M-935-10*) permet de faire varier facilement l'énergie du pulse avec un ordre 1 de grandeur. Les radicaux $\text{OH}\cdot$ sont excités autour de 282 nm (Fig. 16) et la fluorescence est collectée selon l'axe z .

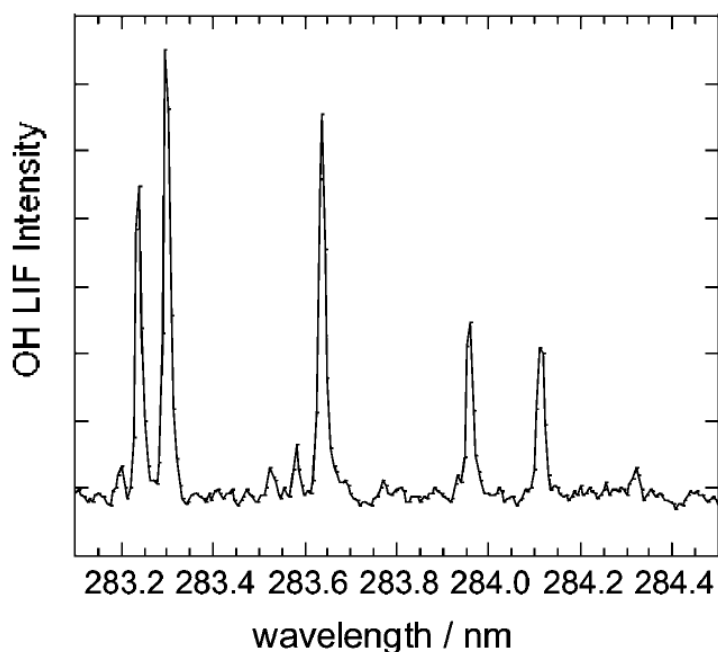


Fig. 16 : Spectre d'excitation en phase gazeuse du radical $\text{OH}\cdot$ (Murakami *et al*, 2007).

A la verticale du volume sondé est placé un photomultiplicateur (*Hamamatsu R928*) qui détecte les photons émis par la fluorescence. Dans ce but, deux lentilles sont placées entre le volume de mesure et le photomultiplicateur. Un filtre interférentiel (307 ± 5 nm) est également positionné en amont du détecteur pour réduire l'intensité du signal dû à la diffusion des rayonnements laser. Le signal de fluorescence, amplifié et converti en tension par le photomultiplicateur, est visualisé sur l'oscilloscope numérique (*Tektronix TDS 5052*) tandis que sa quantification est réalisée par un boxcar moyennneur (*EG&G 4121B*). Pour se faire, un intervalle de temps est fixé par l'expérimentateur pendant lequel le signal de fluorescence est intégré (Fig. 17).

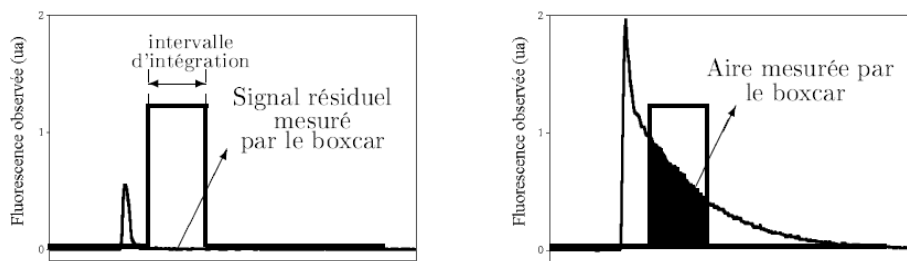


Fig. 17 : Intégration du signal de fluorescence par le boxcar en l'absence du radical $\text{OH}\cdot$ et 30 μs après l'activation de TiO_2 (Adaptée de Delbos (2004)).

L'observation résolue dans le temps des radicaux nécessite la synchronisation de tous les éléments du dispositif expérimental. Les enregistrements des décroissances sont décrits par une série de valeurs ($\Delta t, I_{\Delta t}$) où $I_{\Delta t}$ est l'intensité de fluorescence mesurée par le boxcar, pour un délai Δt entre l'impulsion d'activation du TiO_2 et l'impulsion de sonde (excitation $\text{OH}\cdot$). L'acquisition de ces mesures est pilotée par un ordinateur. Il gère à la fois la synchronisation des lasers et l'enregistrement des intensités. Un générateur de délais (*EG&G 9650*) fait le lien entre le programme d'acquisition et des lasers. La Fig. 18 ci-dessous illustre ce dispositif. La Fig. 19 récapitule les mesures de LIF initiée par l'activation photocatalytique de TiO_2 : (1) activation du photocatalyseur par le laser à excimère (248 nm), (2) diffusion de radicaux $\text{OH}\cdot$ dans la phase gazeuse, (3) excitation des radicaux $\text{OH}\cdot$ par le laser à colorant (282 nm) et (4) désexcitation avec émission de fluorescence.

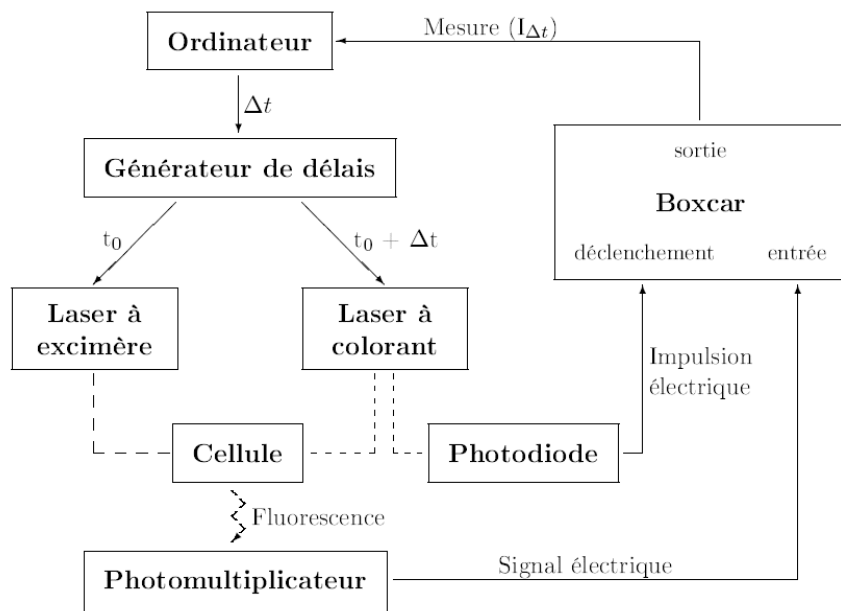


Fig. 18 : Illustration de chaque élément dans une mesure par LIF (adaptée de Delbos (2004)).

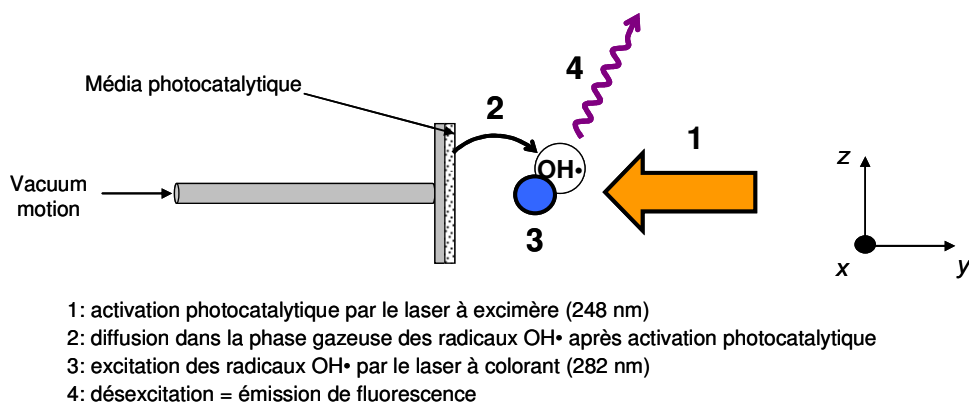


Fig. 19 : Illustration récapitulative de mesures de LIF, en phase gazeuse, initiées par activation photocatalytique du TiO_2 .

Durant cette expérience, l'hélium (He) a été utilisé comme gaz vecteur sans aucune purification au préalable et une partie ou la totalité du flux d'hélium barbotait au travers d'un saturateur rempli d'eau distillée. Le flux des gaz était contrôlé par des régulateurs de débit massique (*Tylan FC-260*). A une pression totale de 5 torr, un débit total de $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ STP ($u = 9 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) a été imposé au sein de la cellule selon l'axe x . Les expériences ont été réalisées dans une gamme de pression allant de 5 à 600 torr d'hélium. Les débits gazeux ont été ajustés afin d'avoir toujours approximativement la même concentration relative en H_2O et la même vitesse du flux gazeux.

C. Résultats et discussion

Les profils de LIF ont été observés dans quatre conditions expérimentales différentes :

- (1) A une pression constante (4,5 torr), l'influence de la distance (0 – 9 mm) entre le support photocatalytique et le volume de détection a été étudiée sur les signaux de LIF résolus dans le temps (Fig. 20) ;
- (2) Les signaux de LIF ont été détectés à une distance fixe (1 mm) entre le support photocatalytique et le volume de détection à des pressions comprises entre 6 et 554 torr ;
- (3) L'influence de l'énergie du laser d'excitation des OH• (laser à colorant) a été étudiée sur les profils de LIF pour une pression (4,5 torr) et une distance (0 mm) données ;
- (4) Des mesures obtenues avec une activation de TiO₂ à 351 nm ont donné des résultats équivalents à ceux obtenus à 248 nm. Ceci démontre que les radicaux OH• observés ne peuvent pas provenir de la photolyse de H₂O₂ présent à la surface du catalyseur.

1. Effet de la distance sur les signaux de LIF

Les profils temporels de concentrations des radicaux OH• sont représentés sur la Fig. 20. L'axe des abscisses correspond au délai entre le pulse du laser à excimère (248 nm, activation de TiO₂) et le pulse du laser à colorant (282 nm, excitation de OH•). Quant à l'axe des ordonnées, il représente l'intensité de fluorescence spécifique aux radicaux OH• en unité arbitraire. Notons que l'intensité de fluorescence est proportionnelle à la concentration des radicaux OH• dans la phase gazeuse pour une longueur d'onde (laser d'excitation), une température et une pression de gaz données au sein du volume de détection. Les courbes sont relatives à différentes distances entre le support photocatalytique et le volume de sonde à 4,5 torr : les points verts sont assimilables à « 0 mm ». D'autres distances plus courtes créent un signal parasite important au niveau du photomultiplicateur en raison d'une forte diffusion lumineuse provenant du pulse du laser à colorant lorsqu'il atteint la surface du média photocatalytique. Les mêmes signaux de LIF sont représentés sur les Fig. 20a (0 →

5000 μs) et Fig. 20b (0 \rightarrow 100 μs). D'après ces figures, deux maxima distincts, pour des distances courtes (0 – 2 mm), sont observés entre le support photocatalytique et le volume de sonde. Ce comportement est encore clairement visible à 2 mm (losanges bleus), alors qu'au-delà de 3 mm, la différence est moins prononcée entre les deux maxima. Le profil temporel de concentration à « 0 mm » peut être assimilé à l'émission de radicaux OH• provenant du catalyseur dans la phase gazeuse. En revanche, les autres signaux à plus longues distances sont la convolution de ce comportement et de la diffusion dans le volume de sonde. D'après la Fig. 20, la diffusion entraînerait un retard des maxima de fluorescence lorsque la distance entre le support photocatalytique et le volume de sonde augmente. Les intensités des maxima spécifiques à OH• diminuent avec une augmentation de la distance. Ce comportement serait également attribué à la diffusion : les radicaux OH• générés à la surface de TiO₂ diffusent dans les trois directions (x, y, z) et sont ainsi progressivement dilués dans tout le volume de détection. En d'autres termes, les chocs entre molécules sont d'autant plus importants que la distance est plus grande, engendrant ainsi une diminution du signal de fluorescence lorsque la distance entre le média photocatalytique et le volume de sonde augmente. La fréquence de chocs est fonction de plusieurs paramètres tels que le nombre de molécules par unité de volume (pression), température et diamètre des molécules.

La nature et le comportement du second pic, clairement distinct à faibles distances (0 à 2 mm), sont moins évidents. A notre connaissance, une telle évolution du signal de fluorescence n'a jamais été observée auparavant. La nature du deuxième pic a été attribuée à la présence du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) dans la phase gazeuse. Selon le signal à « 0 mm », le relargage de H₂O₂ semble s'achever aux alentours de 500 μs et la diminution du signal par la suite est probablement due à sa diffusion dans la phase gazeuse. En première approximation, ce temps de relargage et/ou d'accumulation de H₂O₂ pourrait correspondre au temps nécessaire à la formation de H₂O₂ à la surface (S) de TiO₂ par recombinaisons hétérogènes entre radicaux OH• selon :



Notons qu'à cette faible pression (4,5 torr) et dans cette gamme de temps ($\sim \mu\text{s}$), les recombinaisons homogènes entre deux radicaux hydroxyles $\text{OH}\cdot$ sont ainsi négligeables : $(\text{OH}\cdot + \text{OH}\cdot + (\text{M}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + (\text{M}))$, où M représente un tiers corps (ici, He)). Ceci est d'autant plus vrai que les concentrations en $\text{OH}\cdot$ mises en jeu dans la phase gazeuse sont a priori assez faibles.

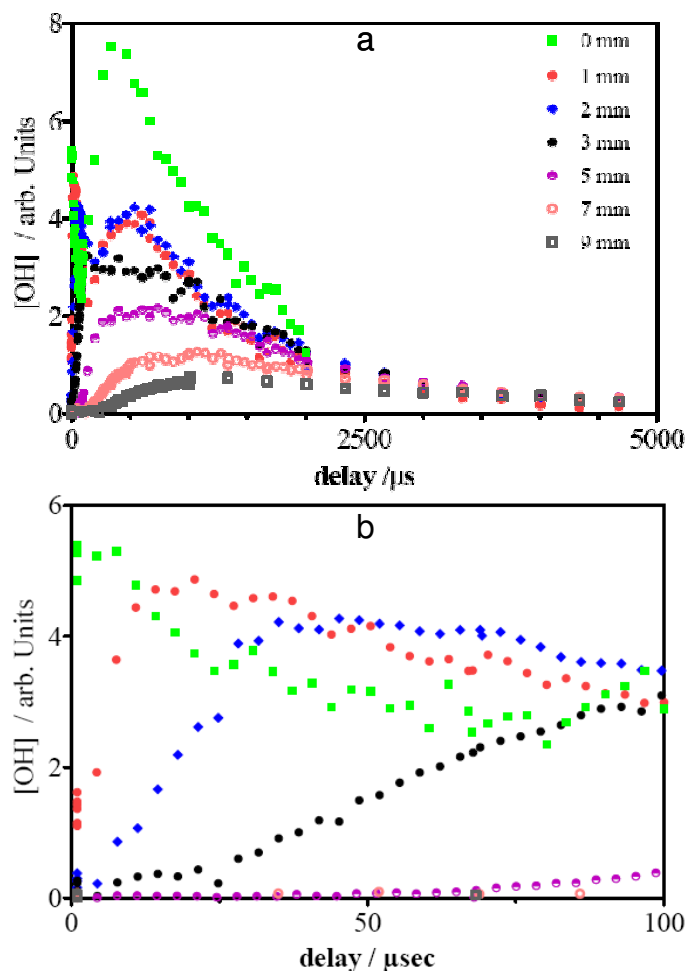
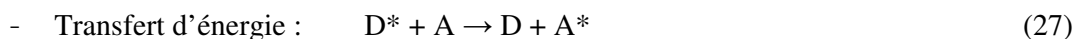
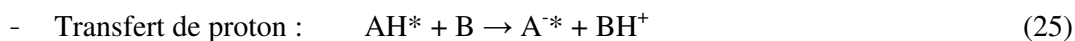
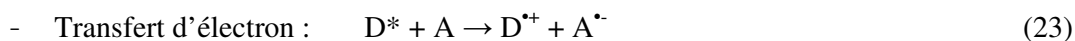
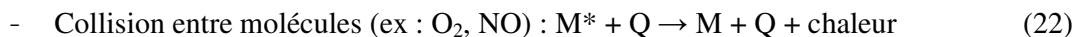


Fig. 20 : Evolution des signaux de fluorescence à 4,5 torr en fonction du délai entre le laser à excimère et le laser d'excitation des radicaux $\text{OH}\cdot$ (laser à colorant) pour différentes distances entre la surface photocatalytique et le volume de détection : (a) délai maximum = 5000 μs , (b) zoom entre 0 et 100 μs .

2. Effet de la pression totale sur les signaux de LIF

L'influence de la pression totale a été observée sur les profils temporels des radicaux $\text{OH}\cdot$ à une distance de 1 mm. La Fig. 21 représente les résultats de 4 expériences effectuées entre 6 et 554 torr et les mêmes graphes sont reproduits sur la Fig. 22 mais

avec l'axe des ordonnées adapté selon l'intensité du signal correspondant. A faibles pressions (6 et 61 torr), les deux maxima sont encore clairement observés, alors qu'aux plus fortes pressions, ces deux maxima sont probablement convolutés en raison de la diffusion dans la phase gazeuse. L'intensité du signal diminue fortement avec l'augmentation de la pression. La raison n'est pas nécessairement une diminution de la concentration des radicaux OH• mais peut s'expliquer par une inhibition de la fluorescence (en anglais, *quenching*) lorsque la pression augmente. La fluorescence est généralement un outil spécifique et sensible, peu sujet aux interférences chimiques, puisque la majorité des mesures est réalisée dans des solutions très diluées contenant quelques traces d'impuretés. En revanche, lorsque ces impuretés sont présentes à concentrations modérées, des interférences peuvent apparaître. La plupart des processus d'extinction de fluorescence mettent en jeu l'interaction d'une molécule excitée M* avec une autre molécule inhibitrice Q (en anglais, *quencher*). Les principaux processus photophysiques intermoléculaires, qui sont responsables du quenching, impliquent un transfert rapide d'un donneur D vers un accepteur A : transfert de proton, d'électron ou d'énergie (Guilbault, 1990; Valeur, 2004).



Dans notre cas, l'inhibition de fluorescence, qui résulte de collisions entre M* (= OH•) et Q (= He + H₂O), s'amplifie lorsque le nombre de molécules par unité de volume augmente expliquant ainsi la diminution du signal avec la pression. D'après la Fig. 22, la présence de radicaux OH• dans la phase gazeuse pour des pressions proches de la pression atmosphérique (554 torr) est encore très significative. A notre connaissance, ce point n'a encore jamais été évoqué dans la littérature. ***On peut d'ores et déjà envisager que la réaction de dégradation photocatalytique peut s'instaurer également en phase gazeuse par réaction entre le COV et les radicaux OH•.***

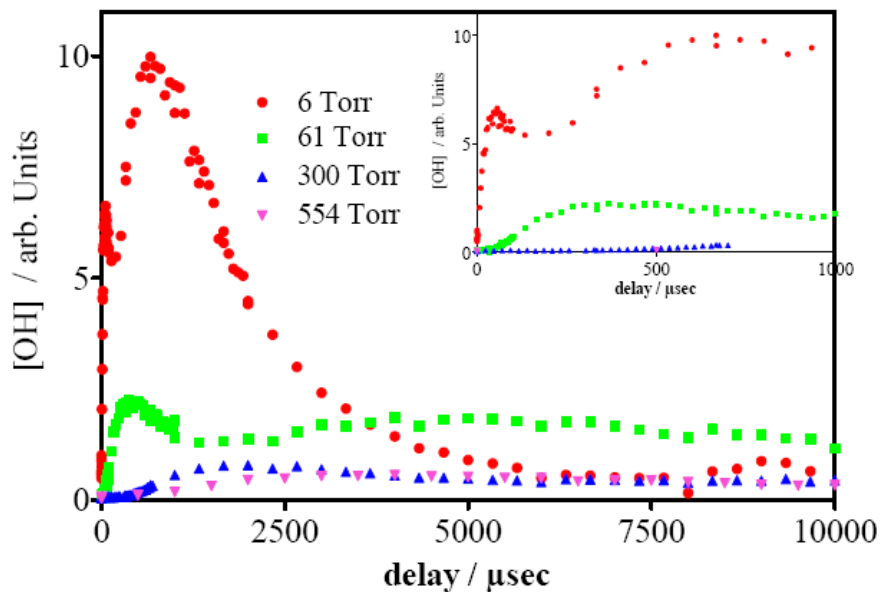


Fig. 21 : Evolution des signaux de fluorescence à une distance de 1 mm en fonction du délai entre le laser à excimère et le laser d'excitation des radicaux OH• (laser à colorant) pour quatre pressions différentes comprises entre 6 et 554 torr.

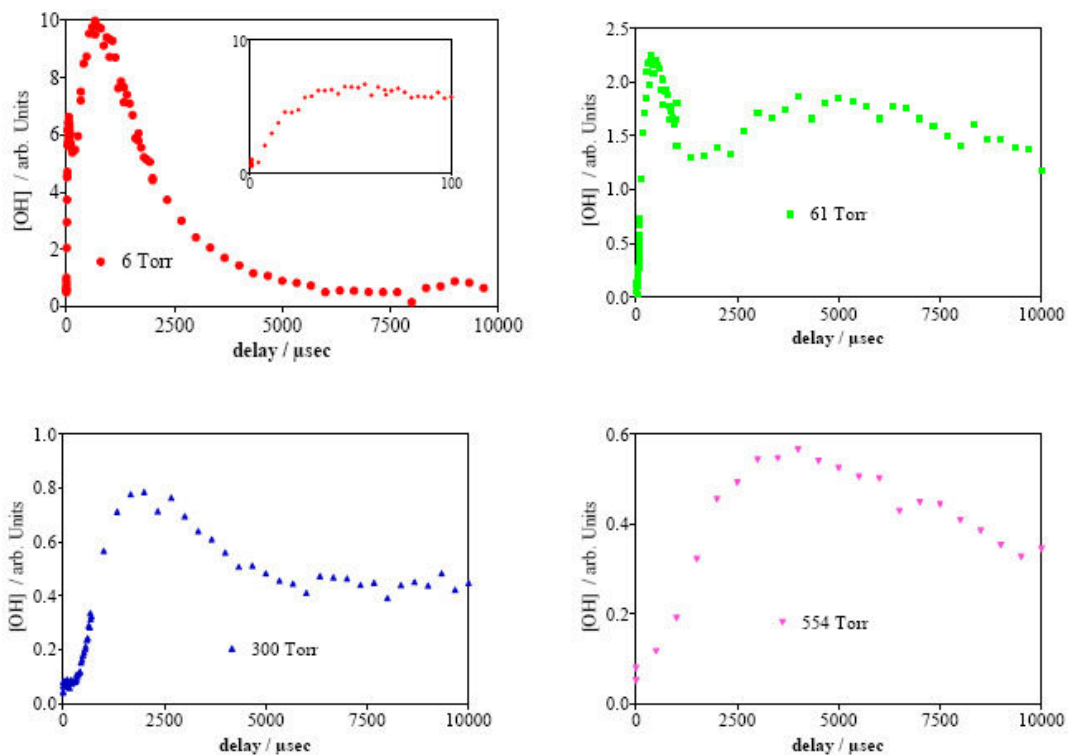


Fig. 22 : Mêmes signaux que la Fig. 21, représentés en 4 graphes différents pour avoir une meilleure visibilité. L'axe y est adapté selon l'intensité du signal correspondant.

Afin de vérifier si les pics à haute pression sont bien attribués aux radicaux OH• dans la phase gazeuse et pas à H₂O₂, nous avons représentés sur la Fig. 23, l'évolution du délai relatif au pic maximum en fonction de la pression. Comme attendu pour un processus contrôlé de diffusion, une bonne relation linéaire est observée pour les 4 pressions. Nous pouvons donc en conclure que le signal observé à 554 torr (pression maximale testée) est en partie dû aux radicaux OH• dans la phase gazeuse.

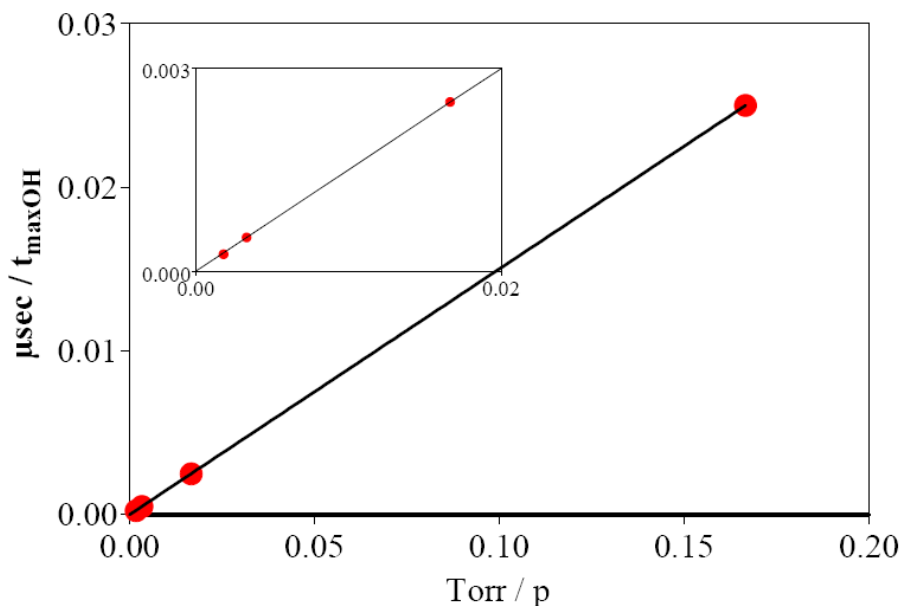


Fig. 23 : Représentation de $1/t$ en fonction de $1/p$ pour les signaux de la Fig. 22.

3. Influence de l'énergie du laser à colorant sur les profils de LIF

Afin de vérifier que le second pic de fluorescence, toujours clairement observé à faibles pressions ou courtes distances, est dû à la présence de H₂O₂ dans la phase gazeuse, plusieurs expériences ont été réalisées à pression et distance constantes en faisant varier l'énergie du laser à colorant (laser d'excitation des OH•). Sans oxygène dans la cellule de réaction, la production de H₂O₂ est exclusivement due à la recombinaison entre radicaux OH• à la surface de TiO₂. Notons que H₂O₂ absorbe à 282 nm, longueur d'onde utilisée dans le système expérimental pour l'excitation des OH• (fluorescence). Dans ce cas, H₂O₂ sera photolysé en deux radicaux OH•, qui en principe peuvent être excités au sein du même pulse laser. Cette fluorescence est donc le résultat d'un

processus à 2 photons, son intensité varie ainsi selon le carré de l'énergie du laser. L'interprétation des deux maxima observés dans ce travail est la suivante : le premier pic est attribué au relargage de OH• dans la phase gazeuse (processus à 1 photon), tandis que le deuxième pic serait dû à la libération de H₂O₂ dans la phase gazeuse (processus à 2 photons). Dans nos conditions, le rapport de l'intensité des deux pics devrait dépendre de l'énergie du laser : l'intensité du premier maximum diminuera linéairement avec l'énergie, alors que l'intensité du second maximum diminuera selon le carré de l'énergie. Les profils de fluorescence (4,5 torr, 0 mm) relatifs à deux énergies différentes sont représentés sur la Fig. 24. Notons que l'énergie du laser a été diminuée par un facteur 5 dans l'expérience illustrée par les points verts. Les signaux ont été normalisés pour être en concordance sur 100 μs. D'après la Fig. 24, on peut clairement voir que le rapport des intensités est fortement dépendant de l'énergie du laser d'excitation. Dans ce cas, le second pic est bien attribué à la présence de H₂O₂ dans la phase gazeuse. Kubo and Tatsuma (2004; 2006) ont également mis en évidence, par une méthode indirecte colorimétrique, la formation photocatalytique de H₂O₂ dans la phase gazeuse après activation du TiO₂. Dans leurs conditions opératoires, H₂O₂ peut être généré directement (Eq. 28) ou indirectement (Eq. 29 → Eq. 30) par réduction de l'oxygène, ou indirectement par oxydation de l'eau (Eq. 31 → Eq. 32) (Kubo and Tatsuma, 2004) :



Notons que dans notre cas, en absence d'oxygène, la formation de H₂O₂ provient exclusivement de recombinaisons hétérogènes à la surface de TiO₂ entre deux radicaux OH• après oxydation de l'eau (Eq. 31 → Eq. 32).

Dans un papier récent relatif à la détection par LIF des radicaux OH• (Murakami *et al*, 2007; 2006), l'existence du second pic due à la présence de H₂O₂ en phase gazeuse n'a pas été mentionnée. Ces auteurs n'évoquent pas l'énergie utilisée pour l'initiation de

fluorescence mais l'énergie mise en œuvre dans notre étude est probablement plus importante en raison de la focalisation du laser d'excitation en un spot de diamètre très inférieur à 1 mm. Notons que [Murakami et al \(2007; 2006\)](#) ont utilisé un diamètre de sonde de 2 mm pour l'excitation des OH•.

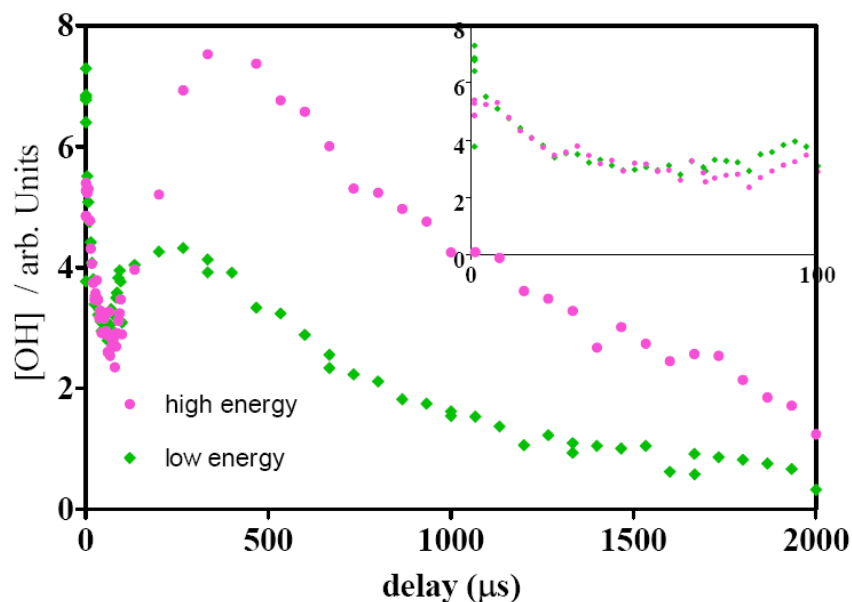


Fig. 24 : Evolution des signaux de fluorescence pour deux énergies de laser d'excitation différentes. Les signaux ont été normalisés pour être en concordance sur 100 μ s.

4. Diffusion de OH• et H₂O₂ : simulation numérique

Nous avons mis en évidence la diffusion des radicaux OH• et du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) en phase gazeuse après activation photonique de TiO₂. Rappelons que dans nos conditions, la présence de H₂O₂ provient exclusivement de la recombinaison hétérogène entre deux radicaux OH• à la surface du catalyseur. Un transfert de matière par diffusion s'opère lorsque, dans un volume de contrôle donné, un gradient de concentration existe. D'après la [Fig. 25](#), la conservation de la matière à travers une section conduit à la *deuxième loi de Fick* ([Bird et al, 2002; Lieto, 2004](#)) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial F}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (33)$$

$$\overbrace{\frac{\partial c_i(z,t)}{\partial t}}^{\text{accumulation}} = D_i \overbrace{\frac{\partial^2 c_i(z,t)}{\partial z^2}}^{\text{diffusion}} \quad (34)$$

Avec D_i (en cm^2/s), le coefficient de diffusion de la substance i . La résolution de cette équation aux dérivées partielles fournit la variation de la concentration c_i dans l'espace et dans le temps (profil de concentration, $c_i(z,t)$).

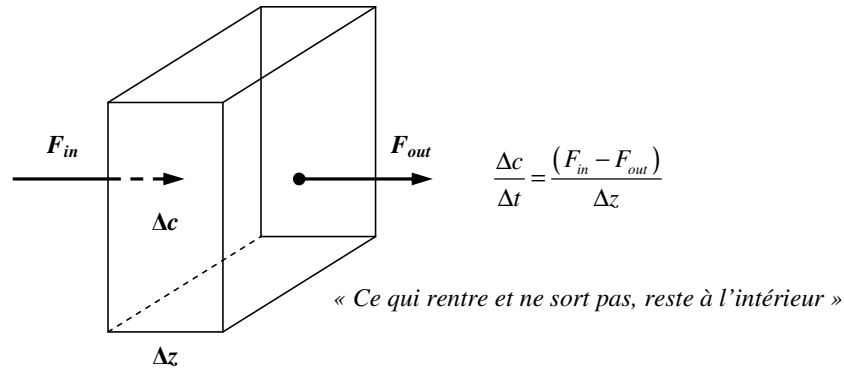


Fig. 25 : Illustration de la conservation de la matière à travers une section (2^{ème} loi de Fick).

Cette équation aux dérivées partielles (en anglais, *pde*) a été résolue numériquement par le solveur *Matlab* qui possède une « *pde* » prédéfinie de la forme suivante :

$$c \left(z, t, c, \frac{\partial c}{\partial z} \right) \frac{\partial c}{\partial t} = z^{-m} \frac{\partial}{\partial z} \left(z^m f \left(z, t, c, \frac{\partial c}{\partial z} \right) \right) + s \left(z, t, c, \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (35)$$

Dans notre cas, des valeurs de c , m , f et s ont été imposées pour retrouver l'expression de l'Eq. (34) :

$$c = [1;1] \quad (36)$$

$$m = 0 \quad (37)$$

$$f = \left[D_1 \frac{\partial c(1)}{\partial z}; D_2 \frac{\partial c(2)}{\partial z} \right] \quad (38)$$

$$s = [0;0] \quad (39)$$

Où $c_{(1)}$, $c_{(2)}$ représentent respectivement les concentrations en radical hydroxyle $\text{OH}\cdot$ et en peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , et D_1 , D_2 les coefficients de diffusion correspondants aux espèces. Si une ou plusieurs réactions de consommation (R_i) agit sur l'une ou les deux espèces en présence dans la phase gazeuse ($\text{OH}\cdot$ et/ou H_2O_2), alors la conservation de la matière s'exprimera de la manière suivante :

$$\overbrace{\frac{\partial c_i(z,t)}{\partial t}}^{\text{accumulation}} = D_i \overbrace{\frac{\partial^2 c_i(z,t)}{\partial z^2}}^{\text{diffusion}} - \overbrace{R_i}^{\text{consommation}} \quad (40)$$

En première approximation, nous avons considéré qu'aucune réaction de consommation intervenait au niveau de $\text{OH}\cdot$ et/ou H_2O_2 , dans ce cas, $s = [0;0]$ (Eq. 34). Les solutions de cette équation dépendent des conditions aux limites et des conditions initiales.

La Fig. 26 représente les profils des concentrations de $\text{OH}\cdot$ et de H_2O_2 en fonction du temps (délai entre le laser à excimère et le laser à colorant) pour deux distances différentes ($z = 1$ et 2 mm) à une pression de 4,5 torr. Notons que les concentrations sont exprimées en unité arbitraire. Nous avons considéré, dans un premier temps, que la réaction entre $\text{OH}\cdot$ et H_2O_2 ($\text{OH}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$) était négligeable. En effet, aucune différence significative n'a été observée lors de l'ajout de cette éventuelle réaction entre ces deux entités lors des simulations. D'après la Fig. 26, le modèle de diffusion établi précédemment (Eq. 34) permet de rendre compte des évolutions spatiales et temporelles de la diffusion du radical $\text{OH}\cdot$ et du peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse sans réaction entre $\text{OH}\cdot$ et H_2O_2 . On peut remarquer, qu'il existe une très faible zone de recouvrement (de 0 à 50×10^{-3} s) entre les deux espèces pour les deux distances étudiées où la réaction entre $\text{OH}\cdot$ et H_2O_2 serait possible. La prise en compte de celle-ci dans nos conditions avec une vitesse arbitraire a montré un creusement sensible de la « vallée » ($\sim 25 \times 10^{-3}$ s). Dans la littérature, il existe des constantes cinétiques spécifiques à cette réaction (e. g., $k = 1,02 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson *et al.*, 2004)) mais ceci impose que les concentrations soient exprimées en absolu. Des études en cours devraient permettre de quantifier $\text{OH}\cdot$ et H_2O_2 dans la phase gazeuse.

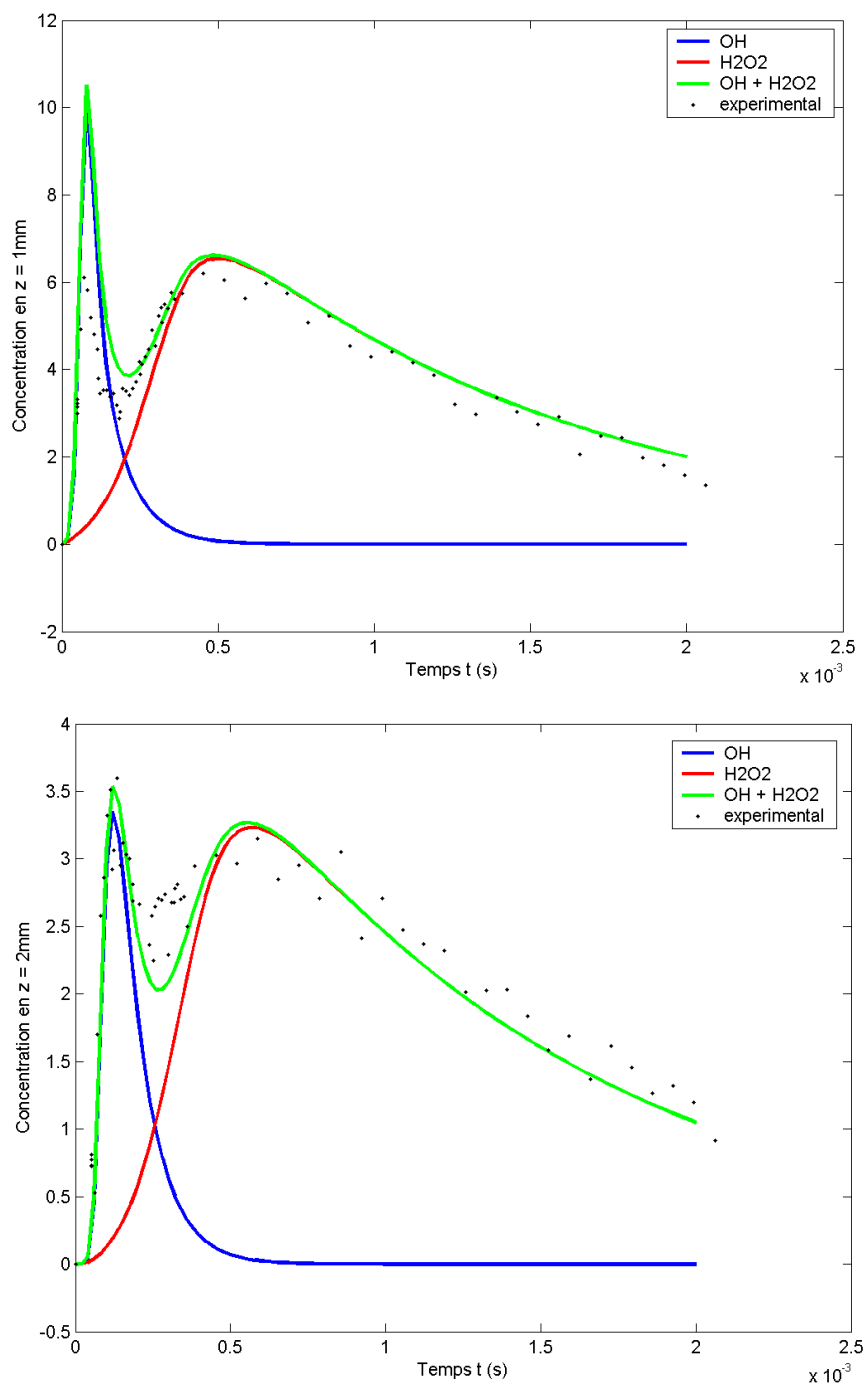


Fig. 26 : Simulations numériques de la diffusion des radicaux $\text{OH}\cdot$ et du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 lors d'un processus photocatalytique pour deux distances différentes ($z = 1$ et 2 mm) à une pression de 4,5 torr.

Deux coefficients de diffusion ont été attribués à $\text{OH}\cdot$ et H_2O_2 pour obtenir les meilleurs représentations possibles : $D_{\text{OH}\cdot} = 10 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ et $D_{\text{H}_2\text{O}_2} = 9 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$. Un sous-programme de Chemkin permet d'estimer le coefficient de diffusion du radical $\text{OH}\cdot$ et

de H₂O₂ dans l'hélium pur, nous avons obtenu respectivement : $D_{OH\bullet} = 45 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ et $D_{H_2O_2} = 37,8 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, soit un facteur d'environ 5 par rapport aux valeurs utilisées pour la simulation numérique. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que dans nos conditions, nous avons un mélange plus complexe (non binaire) dû à la présence d'eau, d'hélium, des radicaux OH• et de H₂O₂. D'après l'ensemble de ces résultats, on peut dire qu'il y a bien une diffusion de OH• dans la phase gazeuse et que vient par la suite H₂O₂ suite à la recombinaison de OH• à la surface du catalyseur. D'une manière générale, les simulations faites permettent de rendre compte des valeurs expérimentales obtenues. Il y a donc bien compatibilité avec le modèle de diffusion établi précédemment (ici, sans réaction chimique) : $\partial c_i / \partial t = D_i \times \partial^2 c_i / \partial z^2$.

Ces résultats ont fait l'objet d'une publication : G. Vincent, A. Aluculesei, A. Parker, C. Fittschen, O. Zahraa, P.M. Marquaire, 2008, Direct detection of OH radicals and indirect detection of H₂O₂ molecules in the gas phase near to TiO₂ photocatalyst using LIF, *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 9115-9119.

Conclusion du Chapitre VI

Dans ce chapitre, nous avons présenté les essais de détection indirecte des radicaux hydroxyles (OH•) par accumulation dans une solution d'acide salicylique, la détection directe de radicaux hydroperoxydes (HO₂•) par cw-CRDS, la détection directe du radical OH• et indirecte du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) par LIF en phase gazeuse.

- 1) L'absence de radicaux OH• dans la phase gazeuse avec la méthode d'accumulation dans une solution d'acide salicylique peut s'expliquer par diverses raisons : (a) une recombinaison hétérogène des radicaux aux parois du réacteur et du barboteur, (b) un temps de passage trop important ne permettant pas l'accumulation par la solution d'acide salicylique (durée de vie des radicaux OH•) et (c) des concentrations inférieures à la limite de détection ($< 1,34 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$).

- 2) Lors de la détection directe par cw-CRDS, les radicaux HO₂• ne sont pas émis dans la phase gazeuse en concentration détectable ($> 1,3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$) durant la dégradation photocatalytique de la MEK. Les radicaux HO₂• ne constituent pas les principaux radicaux contribuant à la dégradation de composés organiques dans la phase gazeuse.

- 3) Pour la première fois, les radicaux OH• ont été détecté par LIF dans la phase gazeuse à haute pression, proche des conditions atmosphériques usuelles en photocatalyse. Nous pouvons alors envisager l'implication de réactions exclusivement homogènes (réactions d'oxydation radicalaires) ou hétéro-homogènes lors de processus photocatalytiques en phase gazeuse. Pour la première fois également, nous avons mis en évidence, indirectement, par LIF la diffusion de H₂O₂ en phase gazeuse suite à la recombinaison hétérogène de radicaux OH• à la surface de TiO₂. En effet, l'utilisation d'un laser à haute énergie a permis la photolyse de H₂O₂ à 282 nm et les radicaux OH• générés ont été ainsi détectés par LIF.

Conclusions
&
Perspectives

Rappel des objectifs de ce travail :

De nos jours, nous passons en moyenne 22 h sur 24 en espace clos ou semi-clos, que cela soit dans les logements, lieux de travail, écoles, espaces de loisirs, commerces, transports etc. L'air qu'on y respire peut avoir des effets sur le confort et la santé, depuis la simple gêne (odeurs, somnolence, irritation des yeux et de la peau) jusqu'à l'aggravation ou le développement de pathologies comme par exemple les allergies respiratoires. La question de la qualité de l'air intérieur est ainsi une préoccupation majeure de santé publique, car l'ensemble de la population est concerné. Les Composés Organiques Volatils (COVs) sont souvent plus nombreux et plus concentrés à l'intérieur qu'à l'extérieur compte tenu de la multiplicité des sources intérieures. Ainsi, l'étude de la dégradation photocatalytique de différents COVs représentatifs de l'air intérieur a été entreprise tels que la méthyléthylcétone (MEK), l'acétone, le 1-propanol et la triéthylamine (TEA). Le dispositif expérimental mis en place devait pouvoir faire varier les différents paramètres cinétiques tels que la concentration en polluant, le temps de contact, l'éclairement incident et l'humidité relative. Une attention toute particulière a été apportée sur la détection et la quantification des produits secondaires durant le processus d'oxydation photocatalytique. En effet, ceux-ci peuvent s'avérer plus toxiques pour la santé humaine que le polluant initial. La connaissance de la cinétique de dégradation de ces COVs (constantes cinétiques, mécanismes réactionnels etc.) s'avère indispensable pour la conception de réacteurs photocatalytiques à l'échelle industrielle.

Résultats significatifs :

Lors de l'oxydation photocatalytique de la méthyléthylcétone (MEK), deux supports photocatalytiques ont été utilisés : (1) un support en fibres de verre avec TiO₂ P25 et (2) un support commercial (Ahlström) avec TiO₂ PC500. Le support Ahlström a montré une efficacité environ quatre fois supérieure et ceci peut s'expliquer principalement par une densité superficielle en TiO₂ plus importante (~100 × plus). Néanmoins, un ordre cinétique α inférieur à 1/2 ($1/4 < \alpha < 1/2$) a été obtenu pour les deux médias photocatalytiques en faisant varier l'intensité lumineuse. Cette valeur a été attribuée à

une recombinaison de radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) sous forte irradiation lumineuse selon l'équation suivante : $\text{OH}\cdot + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$. Notons que dans le cas de l'acétone, les mêmes remarques peuvent être faites ($\alpha < 1/2$). Pour ces deux supports, l'acétaldéhyde a été identifié en phase gazeuse comme le sous-produit majoritaire de l'oxydation photocatalytique de la MEK. Aucun phénomène de désactivation du catalyseur n'a été reporté en raison d'une absence de compétition d'adsorption significative entre l'acétaldéhyde et la MEK. Le mécanisme de dégradation proposé permet de rendre compte des principaux produits intermédiaires mis en évidence dans ce travail et dans d'autres études de la littérature (Raillard *et al*, 2006) tels que l'acétaldéhyde, l'acétone, l'éthanol, l'acide acétique, le méthanol etc. En présence du support en fibres de verre, l'augmentation de l'humidité relative entraîne une amélioration de l'abattement de l'acétaldéhyde en sortie de réacteur vraisemblablement due à une production de radicaux hydroxyles plus importante selon : $h^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{H}^+$. Dans le cas de l'acétone, aucun intermédiaire gazeux n'a été détecté par FID en sortie de réacteur, pouvant suggérer une minéralisation quasi-totale a priori. Pour cette réaction, la mécanique des fluides numérique a été couplée à la cinétique mesurée pour mettre en évidence la performance du réacteur annulaire photocatalytique. Cet outil informatique permet la modélisation précise d'un réacteur réel : il devrait donc être de plus en plus employé en vue de la conception et de la validation de réacteurs photocatalytiques.

Lors de l'oxydation photocatalytique du 1-propanol, l'acétaldéhyde et le propionaldéhyde ont été identifiés dans la phase gazeuse. Dans nos conditions, il a été montré que la conversion du 1-propanol diminuait légèrement avec le temps d'illumination. Ce comportement pourrait être attribué à une éventuelle désactivation réversible du catalyseur ou à l'établissement d'un régime stationnaire. Concernant le 1-propanol, un modèle cinétique à deux sites d'adsorption a été envisagé où les sites de « *type I* » sont spécifiques à l'adsorption du 1-propanol, tandis que les sites de « *type II* » s'accommodent du 1-propanol, de l'acétaldéhyde et du propionaldéhyde. Après réaction photocatalytique, la désorption chimique du catalyseur a montré la présence d'acide propionique dans le désorbat prouvant ainsi que celui-ci reste fortement adsorbé à la surface de TiO_2 lors de la dégradation du 1-propanol. Dans nos conditions opératoires, le réacteur annulaire s'est avéré inefficace pour l'abattement du 1-propanol

dans l'air. En effet, son oxydation photocatalytique a conduit à la formation de l'acétaldéhyde et du propionaldéhyde, produits plus toxiques que le polluant initial. Ceci met en évidence toute la complexité des processus photocatalytiques en présence de co-polluants adsorbés à la surface de TiO₂.

Notre étude préliminaire sur l'oxydation photocatalytique d'une molécule hétéroatomique, la triéthylamine (TEA), a montré une désactivation quasi-totale pour un temps d'illumination de 150 min et une concentration de 200 ppm(v). La poursuite de l'étude de ce polluant requiert plusieurs modifications au niveau du réacteur annulaire et en particulier un système de régénération thermique qui devrait permettre la désorption des sous-produits organiques responsables de l'empoisonnement du catalyseur. D'autres moyens analytiques doivent être utilisés tels que la chromatographie ionique afin d'identifier les espèces minérales à la surface de TiO₂ (après rinçage aqueux).

Avec le PC2A (Lille), pour la première fois, les radicaux hydroxyles (OH•) ont été détectés *in situ* par LIF (laser induced fluorescence) en phase gazeuse dans les conditions usuelles de la photocatalyse (pression atmosphérique, température ambiante). De plus, la présence du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) a également été mise en évidence indirectement par LIF dans la phase gazeuse suite à la photolyse ($\lambda = 282$ nm) de cette espèce moléculaire. Dans ce cas, en absence d'oxygène, la présence de H₂O₂ provient exclusivement de la recombinaison hétérogène entre radicaux OH• après activation photonique de TiO₂. La Fig. 1 illustre les diffusions de ROS (reactive oxygen species) de la surface de TiO₂ vers la phase gazeuse lors d'un processus photocatalytique.

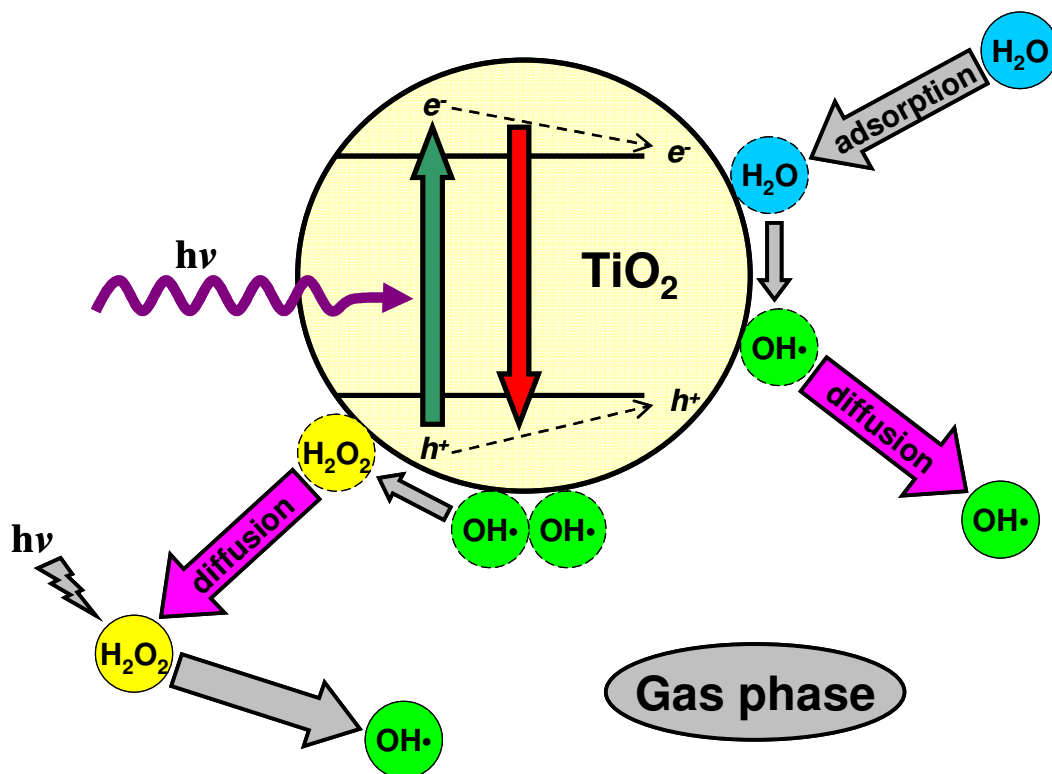
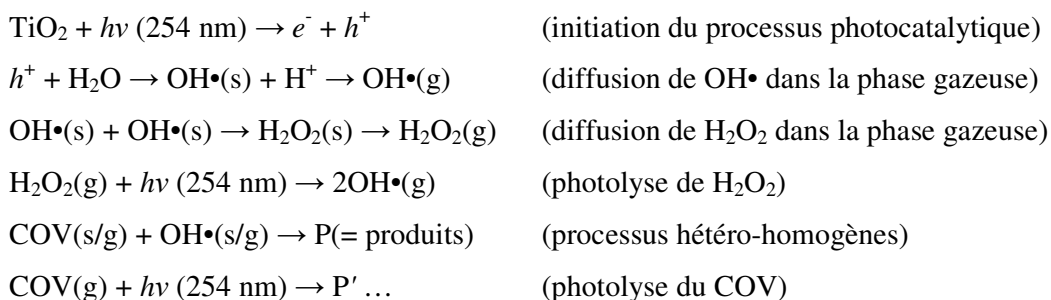


Fig. 1 : Illustration de la diffusion des ROS dans la phase gazeuse lors d'un processus photocatalytique.

De notre point de vue, le radical $\text{OH}\cdot$ est l'espèce la plus active dans les processus d'oxydation photocatalytique comme suggérés par Murakami *et al* (2007; 2006) et Park and Choi (2004; 2005). La diffusion de radicaux $\text{OH}\cdot$ dans la phase gazeuse permet d'envisager que la dégradation photocatalytique soit partiellement due à une réaction en phase gazeuse entre le COV et les radicaux $\text{OH}\cdot$. Il faut donc prendre en compte ces *processus hétéro-homogènes en photocatalyse*. Notons qu'une lampe germicide ($\lambda = 254 \text{ nm}$) pourrait être utilisée afin d'accroître l'efficacité photocatalytique par la photolyse de H_2O_2 formé et éventuellement celle du COV, qui sont présents dans la phase gazeuse selon les réactions suivantes :



Les radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$), considérés comme de puissants oxydants, peuvent ainsi dégrader les COVs selon des mécanismes radicalaires qui sont largement utilisés en chimie atmosphérique ou en combustion. Dans tous les cas, le radical $\text{OH}\cdot$ réagit avec une molécule organique (RH) par métathèse (transfert d'hydrogène) : $\text{OH}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R}\cdot \rightarrow \dots$ Notons que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est inactif (sans photolyse) mais il peut réagir avec le radical $\text{OH}\cdot$ ou d'autres radicaux ($\text{R}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot\dots$) et ainsi être pris en compte dans les mécanismes d'oxydation photocatalytique.

La détection dans la phase gazeuse de radicaux $\text{OH}\cdot$ et de produits intermédiaires d'oxydation (aldéhydes) conduit à penser que la réaction photocatalytique d'oxydation se déroule, au moins pour une part non négligeable, en phase gazeuse par amorçage des radicaux $\text{OH}\cdot$ produits à la surface. Ce résultat devrait avoir des conséquences sur la modélisation des réactions photocatalytiques (loi de vitesse) ainsi que sur la conception des photoréacteurs correspondants.

Références bibliographiques

Aguado J, van Grieken R, Lopez-Munoz MJ, Marugan J (2006). A comprehensive study of the synthesis, characterization and activity of TiO₂ and mixed TiO₂/SiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis A: General* **312**: 202-212.

Al-Salim NI, Bagshaw SA, Bittar A, Kemmitt T, McQuillan AJ, Mills AM, Ryan MJ (2000). Characterisation and activity of sol-gel-prepared TiO₂ photocatalysts modified with Ca, Sr or Ba ion additives. *Journal of Materials Chemistry* **10**: 2358-2363.

Alberici RM, Canela MC, Eberlin MN, Jardim WF (2001). Catalyst deactivation in the gas phase destruction of nitrogen-containing organic compounds using TiO₂/UV-VIS. *Applied Catalysis B: Environmental* **30**: 389-397.

Alberici RM, Jardim WF (1997). Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental* **14**: 55-68.

Amine-Khodja A, Boulkamh A, Richard C (2005). Phototransformation of metobromuron in the presence of TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* **59**: 147-154.

Arana J, Dona-Rodriguez JM, Cabo CGI, Gonzalez-Diaz O, Herrera-Melian JA, Perez-Pena J (2004a). FTIR study of gas-phase alcohols photocatalytic degradation with TiO₂ and AC-TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* **53**: 221-232.

Arana J, Dona-Rodriguez JM, Gonzalez-Diaz O, Tello Rendon E, Herrera Melian JA, Colon G, Navio JA, Perez Pena J (2004b). Gas-phase ethanol photocatalytic degradation study with TiO₂ doped with Fe, Pd and Cu. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **215**: 153-160.

Arana J, Rodriguez JMD, Diaz OG, Melian JAH, Pena JP (2006). Comparative study on the photocatalytic mineralization of homologous aliphatic acids and alcohols. *Applied Surface Science* **252**: 8193-8202.

Assabane A, Ait Ichou Y, Tahiri H, Guillard C, Herrmann JM (2000). Photocatalytic degradation of polycarboxylic benzoic acids in UV-irradiated aqueous suspensions of titania. Identification of intermediates and reaction pathway of the photomineralization of trimellitic acid (1,2,4-benzene tricarboxylic acid). *Applied Catalysis B: Environmental* **24**: 71-87.

Atkinson R, Baulch DL, Cox RA, Crowley JN, Hampson RF, Haynes RG, Jenkin ME, Rossi MJ, Troe J (2004). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - Gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species. *Atmospheric Chemistry and Physics* **4**: 1461-1738.

Atkinson R, Baulch DL, Cox RA, R. F. Hampson, Jr., Kerr JA, Troe J (1992). Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement IV. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **21**: 1125-1568.

Avila P, Bahamonde A, Blanco J, Sanchez B, Cardona AI, Romero M (1998). Gas-phase photo-assisted mineralization of volatile organic compounds by monolithic titania catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **17**: 75-88.

Bahnemann D (2004). Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy* **77**: 445.

Bahnemann DW, Hilgendorff M, Memming R (1997). Charge carrier dynamics at TiO₂ particles: Reactivity of free and trapped holes. *Journal of Physical Chemistry B* **101**: 4265-4275.

Baldwin RR, Walker RW, Langford DH (1969). Oxidation of propionaldehyde in aged boric-acid-coated vessels. Part 2: Analytical results. *Transactions of the Faraday Society* **65**: 806-815.

Barka N, Assabane A, Nounah A, Ichou YA (2008). Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO₂-coated non-woven fibres. *Journal of Hazardous Materials* **152**: 1054-1059.

Bauer D, Crowley JN, Moortgat GK (1992). The UV absorption spectrum of the ethylperoxy radical and its self-reaction kinetics between 218 and 333 K. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **65**: 329-344.

Benoit-Marquie F, Wilkenhoner U, Simon V, Braun AM, Oliveros E, Maurette M-T (2000). VOC photodegradation at the gas-solid interface of a TiO₂ photocatalyst: Part I: 1-butanol and 1-butylamine. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **132**: 225-232.

Bessekhouad Y, Robert D, Weber JV (2004). Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **163**: 569-580.

Bessekhouad Y, Robert D, Weber JV (2005). Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions. *Catalysis Today* **101**: 315-321.

Biard P-F, Bouzaza A, Wolbert D (2007a). Photocatalytic degradation of two volatile fatty acids in monocomponent and multicomponent systems: Comparison between batch and annular photoreactors. *Applied Catalysis B: Environmental* **74**: 187-196.

Biard PF, Bouzaza A, Wolbert D (2007b). Photocatalytic degradation of two volatile fatty acids in an annular plug-flow reactor; kinetic modeling and contribution of mass transfer rate. *Environmental Science and Technology* **41**: 2908-2914.

Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN (2002). *Transport Phenomena*, Second edn. John Wiley & Sons: New York.

Bouchy M, Zahraa O (2003). Photocatalytic reactors. *International Journal of Photoenergy* **5**: 191-197.

- Bouzaza A, Vallet C, Laplanche A (2006). Photocatalytic degradation of some VOCs in the gas phase using an annular flow reactor: Determination of the contribution of mass transfer and chemical reaction steps in the photodegradation process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **177**: 212-217.
- Brown SS (2003). Absorption Spectroscopy in High-Finesse Cavities for Atmospheric Studies. *Chemical Reviews* **103**: 5219-5238.
- Brown SS, Stark H, Ravishankara AR (2002). Cavity ring-down spectroscopy for atmospheric trace gas detection: Application to the nitrate radical (NO₃). *Applied Physics B: Lasers and Optics* **75**: 173-182.
- Canela MC, Alberici RM, Jardim WF (1998). Gas-phase destruction of H₂S using TiO₂/UV-VIS. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **112**: 73-80.
- Cao L, Gao Z, Suib SL, Obee TN, Hay SO, Freihaut JD (2000). Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO₂ catalysts: Studies of deactivation and regeneration. *Journal of Catalysis* **196**: 253-261.
- Carp O, Huisman CL, Reller A (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* **32**: 33.
- Castrillon SRV, De Lasa HI (2007). Performance evaluation of photocatalytic reactors for air purification using Computational Fluid Dynamics (CFD). *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46**: 5867-5880.
- Chen D, Li F, Ray AK (2001). External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation. *Catalysis Today* **66**: 475-485.
- Chen J, Ollis DF, Rulkens WH, Bruning H (1999a). Kinetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metallized titanium dioxide. *Water Research* **33**: 1173-1180.
- Chen J, Ollis DF, Rulkens WH, Bruning H (1999b). Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (I): photocatalytic activity and pH influence. *Water Research* **33**: 661-668.
- Chen LC, Chou TC (1993). Kinetics of photodecolorization of methyl orange using titanium dioxide as catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **32**: 1520-1527.
- Ching WH, Leung M, Leung DYC (2004). Solar photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by sol-gel TiO₂ thin film for enhancement of indoor air quality. *Solar Energy* **77**: 129-135.

Choi W, Ko JY, Park H, Chung JS (2001). Investigation on TiO₂-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone. *Applied Catalysis B: Environmental* **31**: 209-220.

Choy KL (2003). Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science* **48**: 57-170.

Chum HL, Ratcliff M, Posey FL, Turner JA, Nozik AJ (1983). Photoelectrochemistry of levulinic acid on undoped platinized n-TiO₂ powders. *Journal of Physical Chemistry* **87**: 3089-3093.

Comsol (2007). Chemical Engineering Module User's Guide. *COMSOLAB*: 1-272.

Coronado JM, Kataoka S, Tejedor-Tejedor I, Anderson MA (2003). Dynamic phenomena during the photocatalytic oxidation of ethanol and acetone over nanocrystalline TiO₂: Simultaneous FTIR analysis of gas and surface species. *Journal of Catalysis* **219**: 219-230.

Crunaire S (2005). Développement d'un spectromètre cw-CRDS et son application à l'étude de mécanismes de réaction en chambre de simulation atmosphérique. Université des Sciences et Technologies de Lille I, pp 274.

Daimon T, Nosaka Y (2007). Formation and behavior of singlet molecular oxygen in TiO₂ photocatalysis studied by detection of near-infrared phosphorescence. *Journal of Physical Chemistry C* **111**: 4420-4424.

Danion A, Disdier J, Guillard C, Abdelmalek F, Jaffrezic-Renault N (2004). Characterization and study of a single TiO₂-coated optical fiber reactor. *Applied Catalysis B: Environmental* **52**: 213-223.

De Lasa H, Serrano B, Salaices M (2005). *Photocatalytic Reaction Engineering*. Springer: New York.

Delbos E (2004). Application de la photolyse laser couplée à la fluorescence induite par laser à l'étude de la réactivité de radicaux de type vinoxyle. Université des Sciences et Technologies de Lille I, pp 130.

Demeestere K, Dewulf J, Witte BD, Van Langenhove H (2005). Titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of gaseous dimethyl sulfide: Parameter study and reaction pathways. *Applied Catalysis B: Environmental* **60**: 93-106.

Di Paola A, Palmisano L, Augugliaro V (2000). Photocatalytic behavior of mixed WO₃/WS₂ powders. *Catalysis Today* **58**: 141-149.

Dionysiou DD, Suidan MT, Baudin I, Laine J-M (2002). Oxidation of organic contaminants in a rotating disk photocatalytic reactor: reaction kinetics in the liquid phase and the role of mass transfer based on the dimensionless Damkohler number. *Applied Catalysis B: Environmental* **38**: 1-16.

Doucet N, Bocquillon F, Zahraa O, Bouchy M (2006). Kinetics of photocatalytic VOCs abatement in a standardized reactor. *Chemosphere* **65**: 1188-1196.

Doucet N, Zahraa O, Bouchy M (2007). Kinetics of the photocatalytic degradation of benzene. *Catalysis Today* **122**: 168-177.

Edalatmanesh M, Dhib R, Mehrvar M (2008). Kinetic modeling of aqueous phenol degradation by UV/H₂O₂ process. *International Journal of Chemical Kinetics* **40**: 34-43.

Feinberg M (2001). Validation interne des méthodes d'analyse. *Techniques de l'Ingénieur* **224**: 1-23.

Fletcher DF, Xuereb C (2004). Mécanique des fluides numérique. *Techniques de l'Ingénieur* **50**: 1-11.

Fox MA, Dulay MT (1993). Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews* **93**: 341-357.

Furlong DN, Parfitt GD (1978). Electrokinetics of titanium dioxide. *J Colloid Interface Sci* **65**: 548-554.

Furman M, Corbel S, Le Gall H, Zahraa O, Bouchy M (2007). Influence of the geometry of a monolithic support on the efficiency of photocatalyst for air cleaning. *Chemical Engineering Science* **62**: 5312-5316.

Gerischer H, Heller A (1992). Photocatalytic oxidation of organic molecules at TiO₂ particles by sunlight in aerated water. *Journal of the Electrochemical Society* **139**: 113-118.

Gonzalez-Garcia N, Ayllon JA, Domenech X, Peral J (2004). TiO₂ deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of dimethyl sulfide. *Applied Catalysis B: Environmental* **52**: 69-77.

Guilbault GG (1990). *Practical fluorescence*, Second edn. Marcel Dekker: New York.

Guillard C (2000). 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**: 65.

Guillard C, Baldassare D, Duchamp C, Ghazzal MN, Daniele S (2007). Photocatalytic degradation and mineralization of a malodorous compound (dimethyldisulfide) using a continuous flow reactor. *Catalysis Today* **122**: 160-167.

Guillard C, Theron P, Pichat P, Petrier C (2002). Evaluation of 1-octanol degradation by photocatalysis and ultrasound using SPME. *Water Research* **36**: 4263-4272.

Hachem C, Bocquillon F, Zahraa O, Bouchy M (2001). Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. *Dyes and Pigments* **49**: 117.

Haga Y, An H, Yosomiya R (1997). Photoconductive properties of TiO₂ films prepared by the sol-gel method and its application. *Journal of Materials Science* **32**: 3183-3188.

Halliwell B, Kaur H, Ingelman-Sundberg M (1991). Hydroxylation of salicylate as an assay for hydroxyl radicals: A cautionary note. *Free Radical Biology and Medicine* **10**: 439-441.

Hatipoglu A, Cinar Z (2003). A QSAR study on the kinetics of the reactions of aliphatic alcohols with the photogenerated hydroxyl radicals. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **631**: 189-207.

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

Hirano M, Ota K (2004). Preparation of photoactive anatase-type TiO₂/silica gel by direct loading anatase-type TiO₂ nanoparticles in acidic aqueous solutions by thermal hydrolysis. *Journal of Materials Science* **39**: 1841-1844.

Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem Rev* **95**: 69-96.

Hu Y, Yuan C (2005). Low-temperature preparation of photocatalytic TiO₂ thin films from anatase sols. *Journal of Crystal Growth* **274**: 563-568.

Huang A, Cao L, Chen J, Spiess F-J, Suib SL, Obee TN, Hay SO, Freihaut JD (1999). Photocatalytic Degradation of Triethylamine on Titanium Oxide Thin Films. *Journal of Catalysis* **188**: 40-47.

Ibrahim H, Lasa HD (2004). Kinetic modeling of the photocatalytic degradation of airborne pollutants. *AIChE Journal* **50**: 1017-1027.

Imoberdorf GE, Cassano AE, Alfano OM, Irazoqui HA (2006). Modeling of a multiannular photocatalytic reactor for perchloroethylene degradation in air. *AIChE Journal* **52**: 1814-1823.

Imoberdorf GE, Cassano AE, Irazoqui HA, Alfano OM (2007a). Optimal design and modeling of annular photocatalytic wall reactors. *Catalysis Today* **129**: 118-126.

Imoberdorf GE, Cassano AE, Irazoqui HA, Alfano OM (2007b). Simulation of a multi-annular photocatalytic reactor for degradation of perchloroethylene in air: Parametric analysis of radiative energy efficiencies. *Chemical Engineering Science* **62**: 1138-1154.

Inagaki M, Nakazawa Y, Hirano M, Kobayashi Y, Toyoda M (2001). Preparation of stable anatase-type TiO₂ and its photocatalytic performance. *International Journal of Inorganic Materials* **3**: 809-811.

INRS (2003a). Acétone. *Fiche Toxicologique* **3**: 83-86.

INRS (2003b). Butanone. *Fiche Toxicologique* **14**: 93-96.

INRS (2004a). Aldéhyde acétique. *Fiche Toxicologique* **120**: 1-6.

INRS (2004b). n-Propanol. *Fiche Toxicologique* **211**: 1-4.

INRS (2004c). Triéthylamine. *Fiche Toxicologique* **115**: 1-5.

INRS (2006a). Dioxyde de soufre. *Fiche Toxicologique* **41**: 1-8.

INRS (2006b). Monoxyde d'azote, peroxyde d'azote. *Fiche Toxicologique* **133**: 1-8.

Ivanov AV, Trakhtenberg S, Bertram AK, Gershenzon YM, Molina MJ (2007). OH, HO₂, and Ozone Gaseous Diffusion Coefficients. *J Phys Chem A* **111**: 1632-1637.

Jimenez E, Ballesteros B, Martinez E, Albaladejo J (2005). Tropospheric Reaction of OH with Selected Linear Ketones: Kinetic Studies between 228 and 405 K. *Environ Sci Technol* **39**: 814-820.

Jones AC, Chalker PR (2003). Some recent developments in the chemical vapour deposition of electroceramic oxides. *Journal of Physics D: Applied Physics* **36**: R80-R95.

Kang M (2003). Synthesis of Fe/TiO₂ photocatalyst with nanometer size by solvothermal method and the effect of H₂O addition on structural stability and photodecomposition of methanol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **197**: 173-183.

Kanki T, Hamasaki S, Sano N, Toyoda A, Hirano K (2005). Water purification in a fluidized bed photocatalytic reactor using TiO₂-coated ceramic particles. *Chemical Engineering Journal* **108**: 155-160.

Keller V, Bernhardt P, Garin F (2003). Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO₂, Pt/TiO₂ and WO₃/TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis* **215**: 129-138.

Keller V, Garin F (2003). Photocatalytic behavior of a new composite ternary system: WO₃/SiC-TiO₂. Effect of the coupling of semiconductors and oxides in photocatalytic oxidation of methylethylketone in the gas phase. *Catalysis Communications* **4**: 377.

Kennedy JC, Datye AK (1998). Photothermal heterogeneous oxidation of ethanol over Pt/TiO₂. *Journal of Catalysis* **179**: 375-389.

Kerr JA, Stocker DW (1985). The kinetics and mechanism of the photo-oxidation of propionaldehyde under simulated atmospheric conditions. *Journal of Photochemistry* **28**: 475-489.

Keyser LF (1984). High-pressure flow kinetics. A study of the hydroxyl + hydrogen chloride reaction from 2 to 100 torr. *J Phys Chem* **88**: 4750-4758.

Kim CS, Moon BK, Park JH, Choi BC, Seo HJ (2003). Solvothermal synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene with surfactant. *Journal of Crystal Growth* **257**: 309-315.

Kim SB, Hong SC (2002). Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **35**: 305-315.

Kim SB, Hwang HT, Hong SC (2002). Photocatalytic degradation of volatile organic compounds at the gas-solid interface of a TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere* **48**: 437-444.

Kim SH, Kim SB, Kim GS, Jang HT, Hong SC (2007). Kinetic study on degradation of gaseous acetone over thin-film TiO₂ photocatalyst in a continuous flow system. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **90**: 85-91.

Kolen'ko YV, Maximov VD, Garshev AV, Meskin PE, Oleynikov NN, Churagulov BR (2004). Hydrothermal synthesis of nanocrystalline and mesoporous titania from aqueous complex titanyl oxalate acid solutions. *Chemical Physics Letters* **388**: 411-415.

Kubo W, Tatsuma T (2004). Detection of H₂O₂ Released from TiO₂ Photocatalyst to Air. *Analytical Sciences* **20**: 591-593.

Kubo W, Tatsuma T (2005). Photocatalytic remote oxidation with various photocatalysts and enhancement of its activity. *Journal of Materials Chemistry* **15**: 3104-3108.

Kubo W, Tatsuma T (2006). Mechanisms of Photocatalytic Remote Oxidation. *J Am Chem Soc* **128**: 16034-16035.

Kubo W, Tatsuma T, Fujishima A, Kobayashi H (2004). Mechanisms and resolution of photocatalytic lithography. *Journal of Physical Chemistry B* **108**: 3005-3009.

Laplanche A (2005). La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence. *La revue trimestrielle du réseau Ecrin* **60**: 20-26.

LeCloirec P (2004). COV (composés organiques volatils). *Techniques de l'Ingénieur G* **1 835**: 1-10.

Lee MC, Choi W (2002). Solid phase photocatalytic reaction on the Soot/TiO₂ interface: The role of migrating OH radicals. *Journal of Physical Chemistry B* **106**: 11818-11822.

Lewandowski M, Ollis DF (2003a). Extension of a Two-Site transient kinetic model of TiO₂ deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics: concentration variations and catalyst regeneration studies. *Applied Catalysis B: Environmental* **45**: 223-238.

Lewandowski M, Ollis DF (2003b). A Two-Site kinetic model simulating apparent deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics on titanium dioxide (TiO₂). *Applied Catalysis B: Environmental* **43**: 309-327.

Lieto J (2004). *Le génie chimique à l'usage des chimistes*, Seconde edn. Lavoisier: Paris.

Linsebigler AL, Lu G, Yates Jr JT (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews* **95**: 735-758.

Low GKC, McEvoy SR, Matthews RW (1991). Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms. *Environ Sci Technol* **25**: 460-467.

Macko P, Romanini D, Mikhailenko SN, Naumenko OV, Kassi S, Jenouvrier A, Tyuterev VG, Campargue A (2004). High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of water in the region of the 1.5 μm atmospheric window. *Journal of Molecular Spectroscopy* **227**: 90-108.

Madani ME, Guillard C, Perol N, Chovelon JM, Azzouzi ME, Zrineh A, Herrmann JM (2006). Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution in presence of two industrial titania catalysts, either as suspended powders or deposited on flexible industrial photoresistant papers. *Applied Catalysis B: Environmental* **65**: 70-76.

Malato S, Blanco J, Vidal A, Alarcon D, Maldonado MI, Caceres J, Gernjak W (2003). Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. *Solar Energy* **75**: 329-336.

Malato S, Blanco J, Vidal A, Richter C (2002). Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental* **37**: 1-15.

Martin C, Solana G, Rives V, Marci G, Palmisano L, Sclafani A (1997). Physico-chemical properties of WO₃/TiO₂ systems employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium. *Catalysis Letters* **49**: 235-243.

Marugan J, Lopez-Munoz MJ, Van Grieken R, Aguado J (2007). Photocatalytic decolorization and mineralization of dyes with nanocrystalline TiO₂/SiO₂ materials. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46**: 7605-7610.

Maruska HP, Ghosh AK (1978). Photocatalytic decomposition of water at semiconductor electrodes. *Solar Energy* **20**: 443-458.

Matthews RW (1987). Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ as a stationary phase. *Solar Energy* **38**: 405-413.

Mazurenka M, Orr-Ewing AJ, Peverall R, Ritchie GAD (2005). Cavity ring-down and cavity enhanced spectroscopy using diode lasers. *Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section C* **101**: 100-142.

McDowell CA, Sharples LK (1958). The photochemical oxidation of aldehydes in the gaseous phase: Part III. The absolute values of the velocity constants for the velocity constants for the propagating and terminating steps in the photochemical oxidation of acetaldehyde and propionaldehyde. *Can J Chem* **36**: 268-278.

Mills A, Le Hunte S (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **108**: 1-35.

Miyoshi A, Matsui H, Washida N (1990). Rates of reaction of hydroxyalkyl radicals with molecular oxygen. *Journal of Physical Chemistry* **94**: 3016-3019.

Mohseni M, Taghipour F (2004). Experimental and CFD analysis of photocatalytic gas phase vinyl chloride (VC) oxidation. *Chemical Engineering Science* **59**: 1601-1609.

Molinari R, Grande C, Drioli E, Palmisano L, Schiavello M (2001). Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water. *Catalysis Today* **67**: 273-279.

Molinari R, Mungari M, Drioli E, Di Paola A, Loddo V, Palmisano L, Schiavello M (2000). Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification. *Catalysis Today* **55**: 71-78.

Molinari R, Pirillo F, Falco M, Loddo V, Palmisano L (2004). Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor. *Chemical Engineering and Processing* **43**: 1103-1114.

Motto-Ros V (2005). Cavités de haute finesse pour la spectroscopie d'absorption haute sensibilité et haute précision : Application à l'étude de molécules d'intérêt atmosphérique. Université Claude Bernard - Lyon I, pp 217.

Muggli DS, Ding L (2001). Photocatalytic performance of sulfated TiO₂ and Degussa P-25 TiO₂ during oxidation of organics. *Applied Catalysis B: Environmental* **32**: 181-194.

Murakami Y, Endo K, Ohta I, Nosaka AY, Nosaka Y (2007). Can OH Radicals Diffuse from the UV-Irradiated Photocatalytic TiO₂ Surfaces? Laser-Induced-Fluorescence Study. *J Phys Chem C* **111**: 11339-11346.

Murakami Y, Kenji E, Nosaka AY, Nosaka Y (2006). Direct Detection of OH Radicals Diffused to the Gas Phase from the UV-Irradiated Photocatalytic TiO₂ Surfaces by Means of Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy. *J Phys Chem B* **110**: 16808-16811.

Nimlos MR, Wolfrum EJ, Brewer ML, Fennell JA, Bintner G (1996). Gas-Phase Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Ethanol: Pathways and Kinetic Modeling. *Environ Sci Technol* **30**: 3102-3110.

Ohko Y, Fujishima A, Hashimoto K (1998). Kinetic Analysis of the Photocatalytic Degradation of Gas-Phase 2-Propanol under Mass Transport-Limited Conditions with a TiO₂ Film Photocatalyst. *J Phys Chem B* **102**: 1724-1729.

Ohko Y, Hashimoto K, Fujishima A (1997). Kinetics of Photocatalytic Reactions under Extremely Low-Intensity UV Illumination on Titanium Dioxide Thin Films. *J Phys Chem A* **101**: 8057-8062.

Ohno T, Sarukawa K, Tokieda K, Matsumura M (2001). Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. *Journal of Catalysis* **203**: 82-86.

Okudera H, Yokogawa Y (2003). Fabrication of titania-coated silica fibers and effect of substrate shape on coating growth rate. *Thin Solid Films* **423**: 119-124.

Ollis DF, Pelizzetti E, Serpone N (1991). Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science and Technology* **25**: 1522-1529.

Ould-Mame SM, Zahraa O, Bouchy M (2000). Photocatalytic degradation of salicylic acid on fixed TiO₂ - kinetic studies. *Int J Photoenergy* **2**: 59-66.

Park JS, Choi W (2004). Enhanced remote photocatalytic oxidation on surface-fluorinated TiO₂. *Langmuir* **20**: 11523-11527.

Park JS, Choi W (2005). Remote photocatalytic oxidation mediated by active oxygen species penetrating and diffusing through polymer membrane over surface fluorinated TiO₂. *Chemistry Letters* **34**: 1630-1631.

Peral J, Ollis DF (1997). TiO₂ photocatalyst deactivation by gas-phase oxidation of heteroatom organics. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **115**: 347-354.

Periyathamby U, Ray AK (1999). Computer simulation of a novel photocatalytic reactor using distributive computing environment. *Chemical Engineering and Technology* **22**: 881-888.

Petit N, Bouzaza A, Wolbert D, Petit P, Dussaud J (2007). Photocatalytic degradation of gaseous perchloroethylene in continuous flow reactors: Rate enhancement by chlorine radicals. *Catalysis Today* **124**: 266-272.

Pezo D, Salafranca J, Nerin C (2006). Design of a method for generation of gas-phase hydroxyl radicals, and use of HPLC with fluorescence detection to assess the antioxidant capacity of natural essential oils. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **385**: 1241-1246.

Pezo D, Salafranca J, Nerin C (2008). Determination of the antioxidant capacity of active food packagings by in situ gas-phase hydroxyl radical generation and high-performance liquid chromatography-fluorescence detection. *Journal of Chromatography A* **1178**: 126-133.

Phani AR, Santucci S (2001). Structural characterization of iron titanium oxide synthesized by sol-gel spin-coating technique. *Materials Letters* **50**: 240-245.

Piera E, Ayllon JA, Domenech X, Peral J (2002). TiO₂ deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of ethanol. *Catalysis Today* **76**: 259-270.

Pillai UR, Sahle-Demessie E (2002). Selective Oxidation of Alcohols in Gas Phase Using Light-Activated Titanium Dioxide. *Journal of Catalysis* **211**: 434-444.

Piscopo A, Robert D, Marzolin C, Weber JV (2000). TiO₂ supported on glass fiber for the photocatalytic degradation of benzamide. *Journal of Materials Science Letters* **19**: 683-684.

Piscopo A, Robert D, Weber JV (2001). Comparison between the reactivity of commercial and synthetic TiO₂ photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **139**: 253-256.

Pourroy F (1999). Apport des éléments finis à la conception mécanique. *Techniques de l'Ingénieur* **530**: 1-9.

Poznyak SK, Kokorin AI, Kulak AI (1998). Effect of electron and hole acceptors on the photoelectrochemical behaviour of nanocrystalline microporous TiO₂ electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **442**: 99-105.

Quan Y, Pehkonen SO, Ray MB (2004). Evaluation of Three Different Lamp Emission Models Using Novel Application of Potassium Ferrioxalate Actinometry. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **43**: 948-955.

Raillard C, Hequet V, Cloirec PL, Legrand J (2005). TiO₂ coating types influencing the role of water vapor on the photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone in the gas phase. *Applied Catalysis B: Environmental* **59**: 213-220.

Raillard C, Hequet V, Le Cloirec P, Legrand J (2004a). Comparison of different TiO₂ photocatalysts for the gas phase oxidation of volatile organic compounds. *Water Science and Technology* **50**: 241-250.

Raillard C, Hequet V, Le Cloirec P, Legrand J (2004b). Kinetic study of ketones photocatalytic oxidation in gas phase using TiO₂-containing paper: effect of water vapor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **163**: 425-431.

Raillard C, Hequet V, Le Cloirec P, Legrand J (2006). Photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone over sol-gel and commercial TiO₂ for the improvement of indoor air. *Water Science and Technology* **53**: 107-115.

Rappert S, Müller R (2005). Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industries. *Waste Management* **25**: 887.

Raupp GB, Alexiadis A, Hossain MM, Changrani R (2001). First-principles modeling, scaling laws and design of structured photocatalytic oxidation reactors for air purification. *Catalysis Today* **69**: 41-49.

Reid RC, Prausnitz JM, Poling BE (1987). *The properties of gases & liquids*. McGraw-Hill Companies.

Rincon AG, Pulgarin C (2003). Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration. *Applied Catalysis B: Environmental* **44**: 263-284.

Robert D, Piscopo A, Heintz O, Weber JV (1999). Photocatalytic detoxification with TiO₂ supported on glass-fibre by using artificial and natural light. *Catalysis Today* **54**: 291-296.

Romanini D, Kachanov AA, Sadeghi N, Stoeckel F (1997). CW cavity ring down spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **264**: 316-322.

Roustan M (2004). Absorption en traitement d'air. *Techniques de l'Ingénieur G1 750*: 1-15.

Saadjian E (1993). *Phénomène de transport et leurs résolutions numériques*. Polytechnica: Paris.

Sanchez B, Coronado JM, Candal R, Portela R, Tejedor I, Anderson MA, Tompkins D, Lee T (2006). Preparation of TiO₂ coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase. *Applied Catalysis B: Environmental* **66**: 295-301.

Sauer ML, Ollis DF (1996). Catalyst Deactivation in Gas-Solid Photocatalysis. *Journal of Catalysis* **163**: 215-217.

Scacchi G, Bouchy M, Foucaut JF, Zahraa O (1996). *Cinétique et catalyse*. Tec & Doc: Paris.

Schmidt CM, Buchbinder AM, Weitz E, Geiger FM (2007). Photochemistry of the Indoor Air Pollutant Acetone on Degussa P25 TiO₂ Studied by Chemical Ionization Mass Spectrometry. *J Phys Chem A* **111**: 13023-13031.

Schulz KJ, Simpson WR (1998). Frequency-matched cavity ring-down spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **297**: 523-529.

Serpone N (1997). Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **104**: 1-12.

Sheng CY, Bozzelli JW, Dean AM, Chang AY (2002). Detailed kinetics and thermochemistry of C₂H₅ + O₂: Reaction kinetics of the chemically-activated and stabilized CH₃CH₂OO[•] adduct. *Journal of Physical Chemistry A* **106**: 7276-7293.

Shifu C, Xueli C, Yaowu T, Mengyue Z (1998). Photocatalytic degradation of trace gaseous acetone and acetaldehyde using TiO₂ supported on fiberglass cloth. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **73**: 264-268.

Sirisuk A, Hill CG, Anderson MA (1999). Photocatalytic degradation of ethylene over thin films of titania supported on glass rings. *Catalysis Today* **54**: 159-164.

Soltys N (1998). Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils. *Techniques de l'Ingénieur* **J3 928**: 1-13.

Sun RD, Nakajima A, Watanabe I, Watanabe T, Hashimoto K (2000). 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.

Taghipour F, Mohseni M (2005). CFD simulation of UV photocatalytic reactors for air treatment. *AIChE Journal* **51**: 3039-3047.

Tanaka K, Capule MFV, Hisanaga T (1991). Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. *Chem Phys Lett* **187**: 73-76.

Tatsuma T, Kubo W, Fujishima A (2002). Patterning of Solid Surfaces by Photocatalytic Lithography Based on the Remote Oxidation Effect of TiO₂. *Langmuir* **18**: 9632-9634.

Tatsuma T, Tachibana Si, Fujishima A (2001). Remote Oxidation of Organic Compounds by UV-Irradiated TiO₂ via the Gas Phase. *J Phys Chem B* **105**: 6987-6992.

Tatsuma T, Tachibana Si, Miwa T, Tryk DA, Fujishima A (1999). Remote Bleaching of Methylene Blue by UV-Irradiated TiO₂ in the Gas Phase. *J Phys Chem B* **103**: 8033-8035.

Tennakone K, Ileperuma OA, Bandara JMS, Kiridena WCB (1992). TiO₂ and WO₃ semiconductor particles in contact: Photochemical reduction of WO₃ to the non-stoichiometric blue form. *Semiconductor Science and Technology* **7**: 423-424.

Thevenet F, Guaitella O, Herrmann JM, Rousseau A, Guillard C (2005). Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **61**: 58-68.

Thiébaud J, Crunaire S, Fittschen C (2007). Measurements of Line Strengths in the 2v₁ Band of the HO₂ Radical Using Laser Photolysis/Continuous Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS). *J Phys Chem A* **111**: 6959-6966.

Thiébaud J, Fittschen C (2006). Near infrared cw-CRDS coupled to laser photolysis: Spectroscopy and kinetics of the HO₂ radical. *Applied Physics B: Lasers and Optics* **85**: 383-389.

Thiébaud J, Parker A, Fittschen C, Vincent G, Zahraa O, Marquaire PM (2008). Detection of HO₂ Radicals in the Photocatalytic Oxidation of Methyl Ethyl Ketone. *J Phys Chem C* **112**: 2239-2243.

Tonejc AM, Djerdj I, Tonejc A (2001). Evidence from HRTEM image processing, XRD and EDS on nanocrystalline iron-doped titanium oxide powders. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* **85**: 55-63.

Trambouze P, Euzen JP (2002). *Les réacteurs chimiques : de la conception à la mise en oeuvre*. Editions Technip: Paris.

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

Tsuru T, Kan-no T, Yoshioka T, Asaeda M (2006). A photocatalytic membrane reactor for VOC decomposition using Pt-modified titanium oxide porous membranes. *Journal of Membrane Science* **280**: 156-162.

Turchi CS, Ollis DF (1989). Mixed reactant photocatalysis: Intermediates and mutual rate inhibition. *J Catal* **119**: 483-496.

Valeur B (2004). *Invitation à la fluorescence moléculaire*, 1^{ère} edn. De Boeck: Bruxelles.

Van Grieken R, Aguado J, Lopez-Muoz MJ, Marugan J (2002). Synthesis of size-controlled silica-supported TiO₂ photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **148**: 315-322.

Versteeg HK, Malalasekera W (1995). *An introduction to Computational Fluid Dynamics - The finite volume method*. Pearson Prentice Hall: London.

Villiermaux J (1993). *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnements des réacteurs*. Lavoisier: Paris.

Vincent G, Aluculesei A, Parker A, Fittschen C, Zahraa O, Marquaire P-M (2008a). Direct Detection of OH Radicals and Indirect Detection of H₂O₂ Molecules in the Gas Phase near a TiO₂ Photocatalyst Using LIF. *J Phys Chem C* **112**: 9115-9119.

Vincent G, Marquaire PM, Zahraa O (2008b). Abatement of volatile organic compounds using an annular photocatalytic reactor: Study of gaseous acetone. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **197**: 177-189.

Vincent G, Marquaire PM, Zahraa O (2009). Photocatalytic Degradation of Gaseous 1-Propanol Using an Annular Reactor: Kinetic Modelling and Pathways. *Journal of Hazardous Materials* **161**: 1173-1181.

Vincent G, Queffeulou A, Marquaire PM, Zahraa O (2007). Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of methyl ethyl ketone (MEK). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **191**: 42-50.

Vohra A, Goswami DY, Deshpande DA, Block SS (2006). Enhanced photocatalytic disinfection of indoor air. *Applied Catalysis B: Environmental* **64**: 57-65.

Vorontsov AV, Kurkin EN, Savinov EN (1999). Study of TiO₂ Deactivation during Gaseous Acetone Photocatalytic Oxidation. *Journal of Catalysis* **186**: 318-324.

Vorontsov AV, Savinov EN, Lion C, Smirniotis PG (2003). TiO₂ reactivation in photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide in a coil reactor. *Applied Catalysis B: Environmental* **44**: 25-40.

Wang K-H, Tsai H-H, Hsieh Y-H (1998). The kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO₂ supported on glass bead. *Applied Catalysis B: Environmental* **17**: 313-320.

Wang W, Ku Y (2003). Photocatalytic degradation of gaseous benzene in air streams by using an optical fiber photoreactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **159**: 47.

Wang Y, Hong CS (2000). TiO₂-mediated photomineralization of 2-chlorobiphenyl: The role of O₂. *Water Research* **34**: 2791-2797.

Watson SS, Beydoun D, Scott JA, Amal R (2003). The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles. *Chemical Engineering Journal* **95**: 213-220.

Xie Y, Yuan C (2004). Characterization and photocatalysis of Eu³⁺-TiO₂ sol in the hydrosol reaction system. *Materials Research Bulletin* **39**: 533-543.

Xu W, Raftery D (2001). In Situ Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Studies of Acetone Photocatalytic Oxidation on Titanium Oxide Surfaces. *Journal of Catalysis* **204**: 110-117.

Yang Q, Pehkonen SO, Ray MB (2005). Light distribution model for an annular reactor with a cylindrical reflector. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **44**: 3471-3479.

Yin S, Fujishiro Y, Wu J, Aki M, Sato T (2003). Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions. *Journal of Materials Processing Technology* **137**: 45-48.

Yu H, Zhang K, Rossi C (2007). Experimental study of the photocatalytic degradation of formaldehyde in indoor air using a nano-particulate titanium dioxide photocatalyst. *Indoor and Built Environment* **16**: 529-537.

Zahraa O, Dorion C, Ould-Mame SM, Bouchy M (1999). Titanium dioxide deposit films for photocatalytic studies of water pollutants. *J Adv Oxid Technol* **4**: 40-46.

Zhang M, An T, Fu J, Sheng G, Wang X, Hu X, Ding X (2006). Photocatalytic degradation of mixed gaseous carbonyl compounds at low level on adsorptive TiO₂/SiO₂ photocatalyst using a fluidized bed reactor. *Chemosphere* **64**: 423-431.

Zhang Q, Gao L, Guo J (2000). Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental* **26**: 207-215.

Zhao J, Yang X (2003). Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environment* **38**: 645-654.

Annexes

Chapitre II

Annexe II-1 : Dimensionnement du saturateur

Annexe II-2 : Modélisation de l'émission du tube fluorescent.

Annexe II-3 : Modélisation de l'atténuation de l'irradiation lumineuse.

Chapitre IV

Annexe IV-1 : Transport interne, calcul du module de Weisz.

Annexe IV-2 : Simulation numérique de l'oxydation photocatalytique de l'acétone.

Chapitre V

Annexe V-1 : Phénomène de désactivation lors de la dégradation photocatalytique de composés hétéroatomiques.

Chapitre VI

Annexe VI-1 : Introduction aux cavités optiques.

Annexe VI-2 : Fonctionnement d'un spectromètre cw-CRDS.

Annexe II-1

Dimensionnement du saturateur

Le saturateur mis à notre disposition est un échangeur gaz-liquide à bulles. Dans notre cas, les bulles sont générées par un fritté (50 μm). Le but du dimensionnement est de déterminer la hauteur minimale du liquide pour assurer la saturation du gaz.

Le point le plus important est la description des phénomènes au niveau de l'interface gaz-liquide, où deux régions (films) de faible épaisseur coexistent d'un côté et de l'autre de cette interface. Dans ces deux films sont localisées les résistances au transfert de matière. Le modèle le plus simple à utiliser est le modèle du double film de Lewis et Whitman (Roustan, 2004). Ce modèle peut s'appliquer à la fois dans le cas d'un transfert sans réaction chimique et dans le cas d'un transfert avec présence d'une réaction chimique totale ou partielle au sein du film liquide. Le modèle du double film, pour une absorption physique (sans réaction chimique) est basé sur les hypothèses suivantes :

- Entre les deux phases, il existe une interface sans épaisseur ;
- Dans chacun des films immobiles, adjacents à l'interface, le transport du composé A se fait par diffusion moléculaire ;
- A l'interface, les concentrations dans les deux phases sont en équilibre ;
- Chaque film est caractérisé par un coefficient de transfert k_G et k_L .

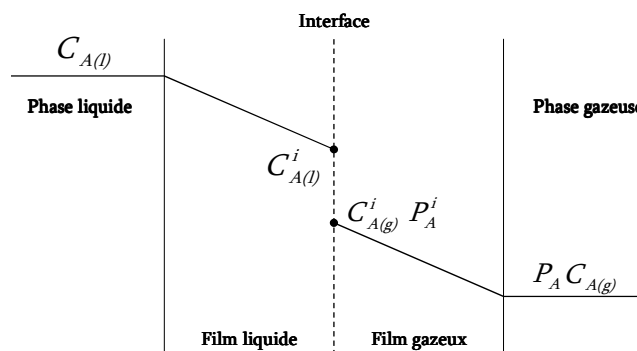


Fig. 1 : Modèle du double film de Lewis et Whitman (Roustan, 2004).

D'après la Fig. 1, les profils de concentration au sein des deux films sont linéaires et le bilan de matière relatif au soluté A, absorbé de la phase liquide vers la phase gazeuse s'écrit de la manière suivante :

$$\Phi = k_G' a (P_A^i - P_A) = k_L a (C_{A(l)} - C_{A(l)}^i) \quad (1)$$

Où Φ représente le flux global d'absorption ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$), k_G' le coefficient de transfert côté gaz ($\text{mol.Pa}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), a l'aire interfaciale ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$), P_A^i la pression partielle du soluté A à l'interface côté gaz (Pa), k_L le coefficient de transfert côté liquide ($\text{m}.\text{s}^{-1}$), $C_{A(l)}^i$ la concentration du soluté A à l'interface côté liquide (mol.m^{-3}) et i les valeurs des grandeurs à l'interface.

P_A^i et $C_{A(l)}^i$ sont reliés par la loi des gaz parfaits selon la relation suivante :

$$P_A^i = RT \cdot C_{A(l)}^i \quad (2)$$

De même, $P_A = RT \cdot C_{A(g)}$

Le flux peut être aussi exprimé en concentration, changeant ainsi la définition et les unités du terme $k_G'a$. En multipliant par le facteur (RT), le flux global d'absorption par unité de volume côté gaz devient :

$$\Phi = k_G' a \cdot RT (C_{A(g)}^i - C_{A(g)}) \quad (3)$$

Le bilan de matière sur le soluté A dans un élément de volume dV_L de liquide présent dans le saturateur s'écrit de la manière suivante :

$$Q_v \cdot dC_{A(g)} = k_G a (C_{A(g)}^i - C_{A(g)}) \cdot dV_L \quad (4)$$

$$\int_0^{C_{A(g)}} \frac{dC_{A(g)}}{C_{A(g)}^i - C_{A(g)}} = \frac{k_G a \Omega}{Q_v} \int_0^Z dZ \quad (5)$$

Avec $k_G = k_G' RT$ et $dV_L = \Omega dZ$

Où Q_v représente le débit volumique de gaz au sein du saturateur ($m^3 \cdot s^{-1}$), Ω la section du saturateur (m^2), Z la hauteur de liquide au sein du saturateur (m).

L'air étant très peu soluble dans la phase liquide, dans les conditions de température et pression du saturateur, la phase liquide peut être considérée pure en polluant. On obtient alors la relation suivante :

$$P_A^\circ = P_A^i = RT C_{A(g)}^i \quad (6)$$

Où P_A° représente la pression de vapeur saturante du polluant considéré.

Par conséquent, la concentration en polluant à l'interface côté gaz est égale à la pression de vapeur saturante du polluant et elle dépend de la température. L'intégration de l'équation conduit à l'expression suivante :

$$\ln \left(\frac{C_{A(g)}^i - C_{A(g)}}{C_{A(g)}^i} \right) = - \frac{k_G a \Omega Z}{Q_v} \quad (7)$$

En simplifiant l'expression ci-dessous, on obtient la relation indiquée ci-dessous :

$$\frac{C_{A(g)}}{C_{A(g)}^i} = 1 - \exp \left(- \frac{k_G a \Omega Z}{Q_v} \right) \quad (8)$$

Le saturateur est efficace lorsque le rapport $C_{A(g)} / C_{A(g)}^i \rightarrow 1$. [Trambouze and Euzen \(2002\)](#) rapportent les valeurs courantes des paramètres de dimensionnement pour les principaux réacteurs gaz-liquide industriels. Pour les colonnes à bulles, assimilables en

première approximation à notre saturateur, ils mentionnent un transfert de film côté gaz k_G de l'ordre de $(1-5) \cdot 10^{-2}$ m/s et une aire interfaciale a de l'ordre de $50-500$ m²/m³. D'après la Fig. 2, une hauteur de liquide ≥ 2 cm permet la saturation optimale du saturateur pour les conditions les moins favorables ($k_G = 0,01$ m/s ; $a = 50$ m²/m³) avec un débit volumique de 300 mL/min.

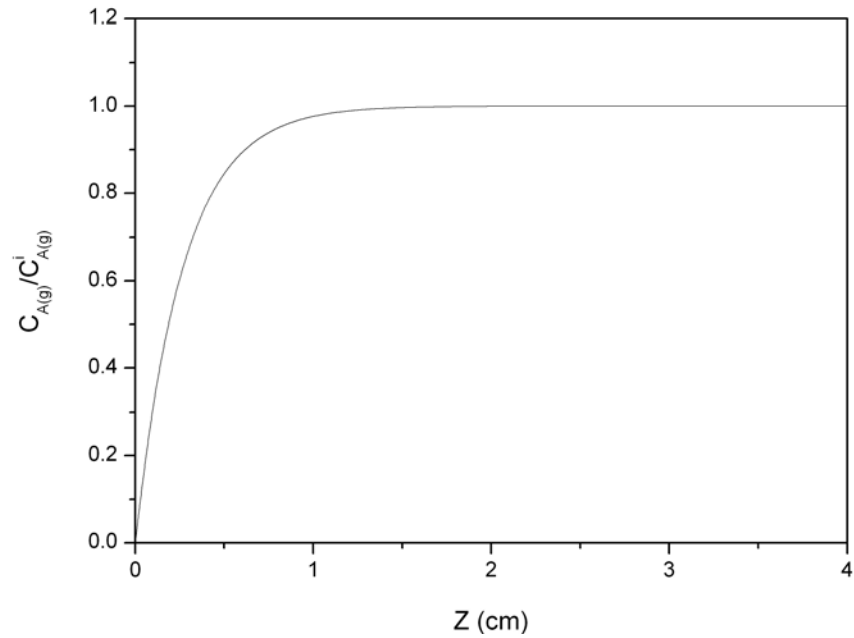


Fig. 2 : Hauteur de liquide minimale assurant une saturation totale.

Annexe II-2

Modélisation de l'émission du tube fluorescent

Généralement, les modèles de distribution de la lumière sont de deux types : les *modèles linéaires* et les *modèles extensifs* (Quan et al, 2004; Yang et al, 2005). Dans les modèles linéaires, la lampe est assimilée à une source linéaire, tandis que pour les modèles extensifs, toutes les dimensions de la source lumineuse sont considérées. Dans notre étude, nous avons évalué uniquement la performance d'un modèle extensif, appelé ici « *tube lambertien* ». Ce modèle est le plus réaliste mais aussi le plus complexe. L'émission du tube fluorescent est considérée comme résultant d'émissions élémentaires par des éléments du tube. Soit F° le flux total (W), Z (m) la longueur (de $-Z/2$ à $+Z/2$) et R (m) le rayon du tube.

I. Termes généraux

Ces notions générales sont relatives à une surface source possédant une certaine étendue (pas un « fil » de rayon nul). Pour une source étendue, on définit la « luminance » (L) comme le flux émis par unité de surface et d'angle solide ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sterad}^{-1}$). La luminance d'un élément source est fonction des deux angles qui déterminent la direction dans l'espace : α et β repérés par rapport à l'élément émissif soit $L(\alpha, \beta)$ (α angle avec la normale et β rotation autour de la normale) (Fig. 3). Le flux d^2F émis par un élément de source dS dans l'angle solide élémentaire $d\Omega$ capté par l'élément de surface dS' est $L(\alpha, \beta) \cdot dS \cdot d\Omega$. L'angle solide est la surface d'une sphère de rayon unité interceptée par le cône considéré ou le rapport [surface interceptée d'une sphère de rayon r/r^2]. Si dS est un élément de surface en M à la distance r d'un point O , l'angle solide correspondant vaut $dS \cos(N, MO) / r^2$ avec N la normale à dS .

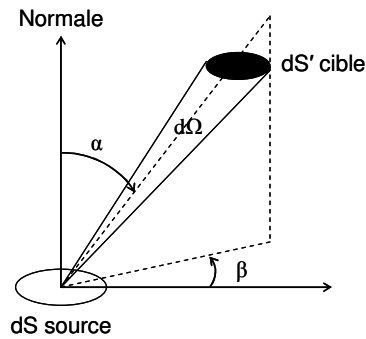


Fig. 3 : Définition de la luminance.

Les directions sont repérées par les angles φ par rapport à Ox dans xOy et θ dans le plan passant par Oz et la direction avec $d\Omega = \cos\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$ (Fig. 4). Le flux reçu par unité de surface cible éclairée est l'« éclairement » (I_0) ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$). Si l'élément de surface cible dS' est vu d'un élément de surface émissive dS sous un angle solide $d\Omega$, l'éclairage correspondant est le rapport du flux à la surface irradiée : $I_0 = L(\theta, \varphi) \cdot dS \cdot d\Omega / dS'$. Pour un tube considéré comme une source uniforme, la luminance L_T ne dépend pas de la zone émissive considérée. L'intégration de d^2F sur tout l'espace et l'étendue de la surface émissive donne le flux global F° .

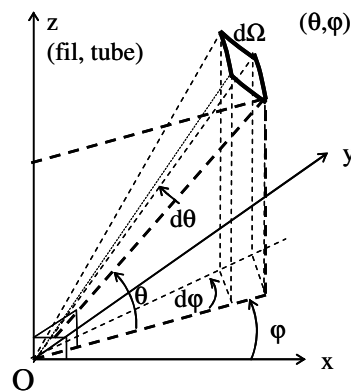


Fig. 4 : Géométrie du système.

II. Modèle extensif « tube lambertien »

Ce modèle est le plus réaliste mais aussi le plus complexe puisque l'émission est décrite par quatre paramètres. Il se justifie particulièrement à proximité du tube. Le tube constitue une surface cylindrique et chaque élément de surface $dS_L = dz_L \cdot R \cdot d\varphi_G$ émet dans un demi-espace selon la loi de Lambert (Fig. 5) :

$$d^2F = L_T(\theta_e, \varphi_e) \cdot dS_L \cdot d\Omega_e \quad (9)$$

Où l'élément cible a les coordonnées angulaires θ_e et φ_e relativement à un système d'axe local au point émissif : φ_e rotation de la normale MN à dS_L autour de la génératrice Mz' donnant MN' et θ_e angle par rapport à MN' dans le plan (Mz', MN') . L'élément correspondant aux intervalles $d\theta_e$ et $d\varphi_e$ correspond à l'angle solide $d\Omega_e = \cos\theta_e \cdot d\theta_e \cdot d\varphi_e$. En accord avec la loi de Lambert, le cosinus de l'angle d'émission avec la normale MN est $\cos\theta_e \cdot \cos\varphi_e$:

$$L_T(\theta_e, \varphi_e) = L'_T \cdot \cos\theta_e \cdot \cos\varphi_e \quad (10)$$

L'intégration de $L'_T \cdot \cos\theta_e \cdot \cos\varphi_e \cdot d\Omega_e = L'_T \cdot \cos^2\theta_e \cdot \cos\varphi_e \cdot d\theta_e \cdot d\varphi_e$ sur tout le demi-espace d'émission, soit les domaines $[-\pi/2 ; +\pi/2]$ sur φ_e et $[-\pi/2 ; +\pi/2]$ sur θ_e , donne $L'_T(\pi/2)(2)$. L'intégration sur toute la surface émissive donne $F^\circ = (2\pi \cdot R \cdot Z) \cdot L'_T(\pi)$ soit $L'_T = F^\circ / (2\pi^2 RZ)$.

$$\text{La loi d'émission est donc : } d^2F = [F^\circ / (2\pi^2 RZ)] \cdot dS_L \cdot \cos\theta_e \cdot \cos\varphi_e \cdot d\Omega_e \quad (11)$$

La valeur du flux sur un élément de surface donné se fait donc par intégration de d^2F pour toute la lampe soit z_L sur le domaine $[-Z/2 ; +Z/2]$ et en principe φ_G sur $[-\pi ; +\pi]$. Cependant comme l'émission n'est considérée que vers l'extérieur de la lampe, il faut limiter φ_G au domaine « vu » par l'élément éclairé considéré $[-\varphi_{GL} ; +\varphi_{GL}]$.

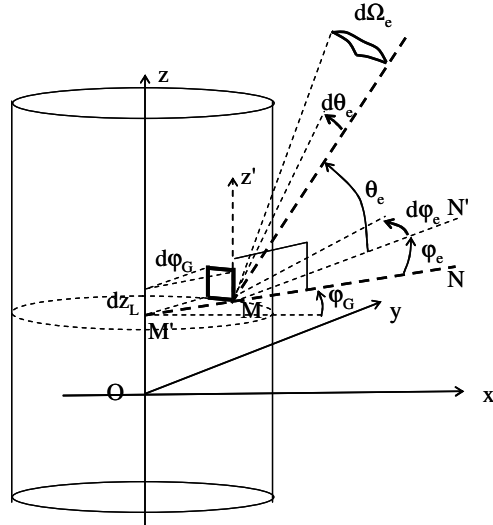


Fig. 5 : Tube lambertien.

On recherche l'éclairement pour un point cible C de côte z_C , r_C sur un élément de surface dS_C (Fig. 6). En respectant les conditions d'éclairement, la loi d'émission prend la forme suivante :

$$d^2F = [F^\circ / (2\pi^2 RZ)] \cdot dS_L \cdot \cos\theta_e \cdot \cos\phi_e \cdot d\Omega_C \quad \text{avec} \quad dS_L = R \cdot dz_L \cdot d\phi_G \quad (12)$$

Calcul de $d\Omega_C$

$$d\Omega_C = dS_C \cdot \cos(N_C, CM) / MC^2 \quad \text{où } N_C \text{ est la normale à } dS_C \quad (13)$$

Coordonnées de M, C, CM et N_C

$$M (R\cos\phi_G, R\sin\phi_G, z_L) \quad (14)$$

$$C (r_C, 0, z_C) \quad (15)$$

$$CM [(R\cos\phi_G - r_C), (R\sin\phi_G), (z_L - z_C)] \quad (16)$$

$$N_C (-1, 0, 0) \quad (17)$$

$$\cos(N_C, CM) = -(R\cos\phi_G - r_C) / MC \quad (18)$$

$$MC^2 = (R\cos\phi_G - r_C)^2 + (R\sin\phi_G)^2 + (z_L - z_C)^2 \quad (19)$$

Calcul de $\cos\theta_e \cdot \cos\phi_e$

$\cos\theta_e \cdot \cos\phi_e$ est en fait $\cos(N_M, MC)$ le cosinus de l'angle entre la normale à dS_L , N_M et la direction d'émission MC.

$$N_M (\cos\varphi_G, \sin\varphi_G, 0) \quad (20)$$

$$\cos(N_M, MC) = [-\cos\varphi_G \cdot (R\cos\varphi_G - r_C) - \sin\varphi_G (R\sin\varphi_G)]/MC \quad (21)$$

$$\cos(N_M, MC) = [r_C \cdot \cos\varphi_G - R]/MC \quad (22)$$

Eclairement élémentaire

$$d^2I_0 = d^2F/dS_C = [F^\circ/(2\pi^2 RZ)] \cdot [R \cdot dz_L \cdot d\varphi_G] \cdot \cos(N_M, MC) \cdot [dS_C \cdot \cos(N_C, CM)/MC^2]/dS_C$$

$$d^2I_0 = d^2F/dS_C = [F^\circ/(2\pi^2 Z)] \cdot [dz_L \cdot d\varphi_G] \cdot [r_C \cdot \cos\varphi_G - R] \cdot [r_C - R\cos\varphi_G]/MC^4 \quad (23)$$

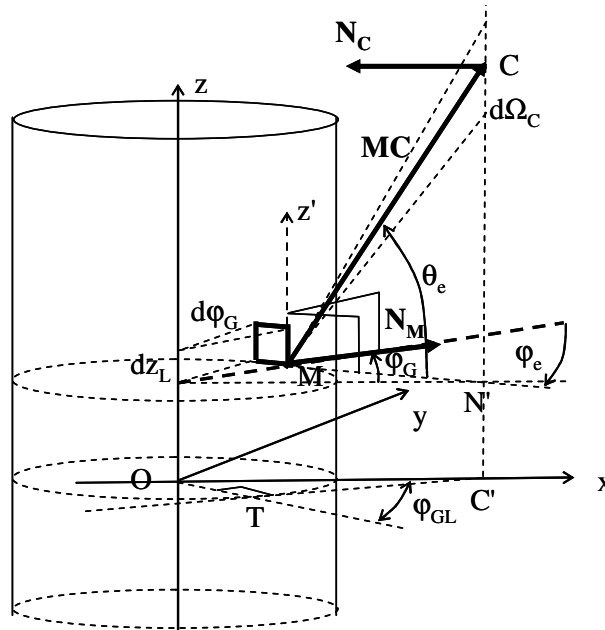


Fig. 6 : Eclairement tube lambertien.

Eclairement en C

Le calcul de I_0 se fait par intégration numérique de d^2I_0 .

Domaine de z_L : $(-Z/2 ; +Z/2)$

Domaine de φ_G : c'est le domaine angulaire de la partie du tube « vue » de la cible, où se situent les génératrices « effectives » (Fig. 7). Il ne dépend pas de z_L , il est déterminé en projetant G et C en G' et C' dans le plan xOy. L'angle limite φ_{GL} correspond à une émission issue de C tangente au tube, soit à l'angle entre Ox et la tangente $G_L C'$.

Valeur de φ_G limite : $\varphi_{GL} = \cos^{-1}(OG_L/OC) = \cos^{-1}(R/r_C)$

Domaine d'intégration de φ_G : $(-\varphi_{GL} ; +\varphi_{GL})$

L'éclairement se fait par intégration numérique avec l'expression suivante :

$$I_0 = \frac{F^\circ}{2\pi^2 Z} \cdot \int_{-\varphi_{GL}}^{+\varphi_{GL}} \int_{-Z/2}^{+Z/2} \frac{(r_C \cdot \cos \varphi_G - R) \cdot (r_C - R \cdot \cos \varphi_G)}{[(R \cdot \cos \varphi_G - r_C)^2 + (R \cdot \sin \varphi_G)^2 + (z_L - z_C)^2]^2} dz_L \cdot d\varphi_G \quad (24)$$

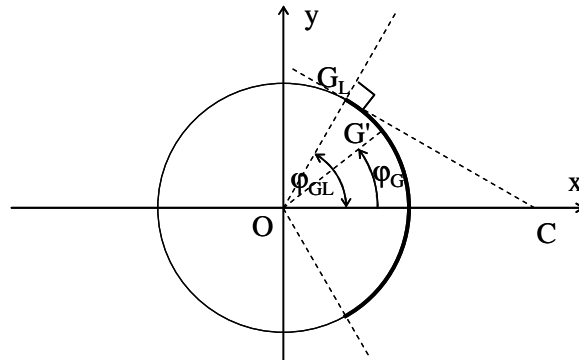


Fig. 7 : Domaine angulaire des génératrices effectives.

III. Distribution spatiale du tube fluorescent

L'éclairement local reçu par un élément cible a été estimé par l'utilisation d'un radiomètre VLX-365 (Vilber Lourmat) muni d'un capteur sensible à 365 nm. Le capteur du radiomètre placé à une distance radiale (r_C) fixe de l'axe de la lampe, est déplacé sur la longueur axiale (z_C) du tube fluorescent. Cette manipulation permet d'obtenir la distribution axiale du flux lumineux du tube fluorescent. En revanche, lorsque z_C est fixé et que nous faisons varier la distance radiale (r_C), nous obtenons la distribution

radiale du flux lumineux. L'utilisation de ce radiomètre permet une mesure rapide et efficace de l'éclairement ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) du tube fluorescent. D'après la Fig. 8, nous pouvons remarquer que les valeurs expérimentales sont assez bien ajustées par les résultats simulés du modèle extensif lambertien. Nous pouvons voir que l'éclairement est relativement constant jusque $z_C = 15$ cm c'est-à-dire par symétrie constant sur une longueur d'environ 30 cm. Le réacteur annulaire possède une longueur photoactive de 25 cm assurant ainsi un éclairement relativement constant à la surface du support photocatalytique lors des tests de photodégradation. La distribution radiale de l'éclairement a été étudiée de 5 à 20 cm. La Fig. 9 indique que les résultats simulés par le modèle extensif lambertien sont en accord avec les valeurs expérimentales. Nous pouvons voir que l'éclairement diminue lorsque la position radiale augmente de 5 à 20 cm.

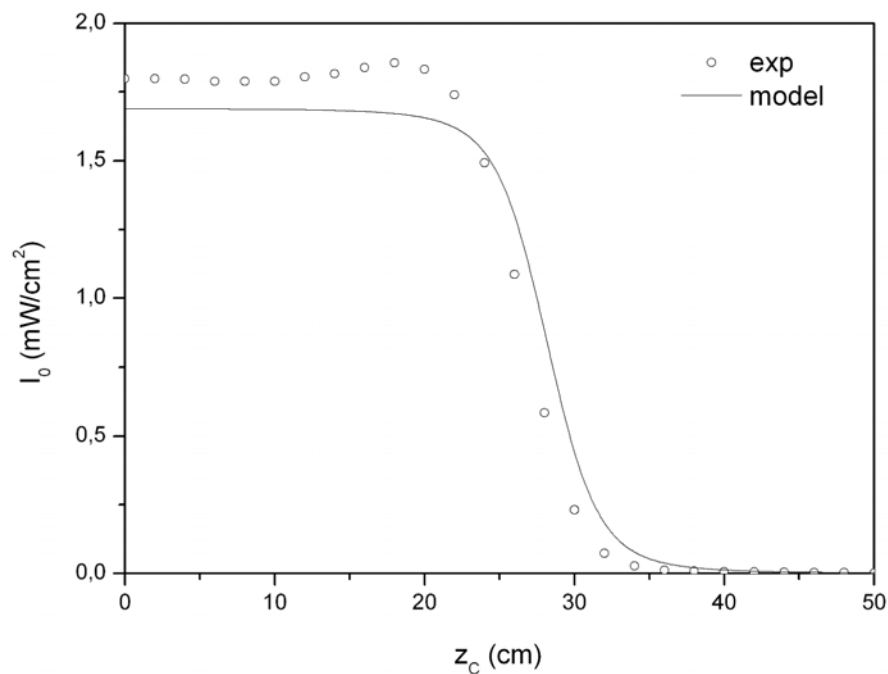


Fig. 8 : Distribution axiale du tube fluorescent ($r_C = 5$ cm).

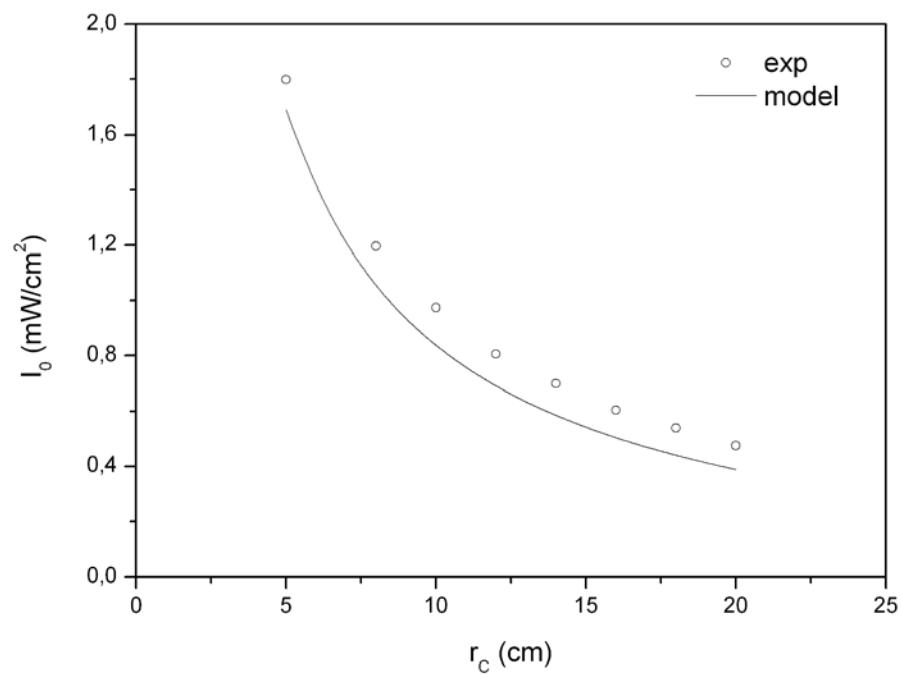


Fig. 9 : Distribution radiale du tube fluorescent ($z_c = 0$).

Annexe II-3

Modélisation de l'atténuation de l'irradiation

En mesure spectrophotométrique, le faisceau lumineux émis est uniforme et radiale. Cependant dans le cas d'un tube fluorescent, les radiations sont émises dans toutes les directions (modèle extensif lambertien). Nous avons jugé utile d'étudier la différence entre une transmission radiale et une transmission « *lambertienne* ».

On considère le cas idéal d'un système lampe-réacteur de longueur infinie. R constitue le rayon du tube fluorescent, r_1 et r_2 ($= r_1 + l^\circ$) l'espace annulaire du filtre optique (Fig. 10).

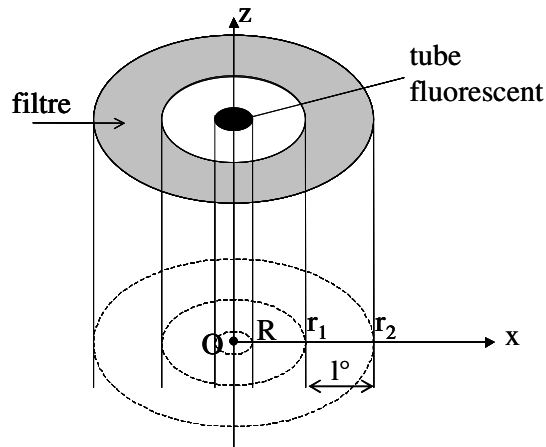


Fig. 10 : Géométrie du filtre annulaire.

Soit l la longueur de filtre traversée, ε le coefficient d'extinction molaire et C la concentration, la transmission T es donnée par :

$$\log \frac{I_t}{I_0} = -\varepsilon \cdot l \cdot C \quad T = \frac{I_t}{I_0} = 10^{[-\varepsilon \cdot l \cdot C]} \quad (25)$$

Si on prend comme référence l'atténuation T° pour la traversée « radiale » sur une longueur $l^\circ = (r_2 - r_1)$, on a pour une longueur effective l :

$$T^\circ = 10^{[-\varepsilon \cdot l^\circ \cdot C]} \quad T = (T^\circ)^{l/l^\circ} \quad (26)$$

On détermine la transmission comme le rapport de l'émission filtrée d'un point émissif à son émission totale propre :

$$T = \frac{[\text{flux } dF \text{ émis par un élément de source avec filtre}]}{[\text{flux } dF^\circ \text{ émis par un élément de source sans filtre}]} \quad (27)$$

D'après la Fig. 11 et par simplicité, l'émission est issue d'un point O' choisi sur Ox . La loi d'émission est donc : $d^2F = [F^\circ / (2\pi^2 RZ)] \cdot dS_L \cdot \cos\theta_e \cdot \cos\varphi_e \cdot d\Omega_e \cdot T[l(\theta_e, \varphi_e)]$

Avec $d\Omega_e = \cos\theta_e \cdot d\theta_e \cdot d\varphi_e$, intégration sur le domaine $(-\pi/2 ; +\pi/2)$ pour θ_e et φ_e .

D'après la figure, le calcul de $l(\theta_e, \varphi_e)$ se fait par projections de l dans le plan xOy et le plan vertical $O'x'z'$ contenant la direction d'émission.

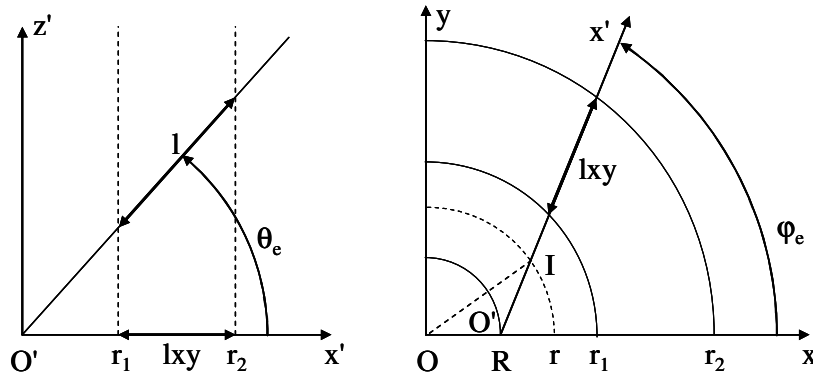


Fig. 11 : Filtrage émission lampe – tube.

En considérant la projection dans le plan $O'x'z'$, on a : $l(\theta_e, \varphi_e) = \frac{lxy(\varphi_e)}{\cos\theta_e} \quad (28)$

Calcul de lxy dans le plan xOy

Soit x la distance $O'I$ entre le point d'émission O' et l'intersection I avec le cercle de centre O et de rayon r . La longueur lxy cherchée correspond à la différence $x_2 - x_1$ pour les rayons $r = r_2$ et $r = r_1$ à φ_e donné. D'après le théorème d'Al-Kashi, en considérant le triangle $OO'I$ de côtes $OO' = R$, $OI = r$, $O'I = x$ et d'angle $OO'I = \pi - \varphi_e$, on a la relation suivante :

$$OI^2 = OO'^2 + O'I^2 - 2 \cdot OO' \cdot O'I \cdot \cos(OO'I) \quad (29)$$

$$r^2 = R^2 + x^2 + 2Rx \cos \varphi_e \quad (30)$$

$$x^2 + 2Rx \cos \varphi_e + (R^2 - r^2) = 0 \quad (31)$$

$$x = -R \cos \varphi_e \pm \sqrt{R^2 \cos^2 \varphi_e - (R^2 - r^2)} \quad (32)$$

En ne retenant que la racine positive du polynôme du second degré, on obtient la solution suivante :

$$x = -R \cos \varphi_e + \sqrt{r^2 - R^2 \sin^2 \varphi_e} \quad (33)$$

$$D'où \quad l(\theta_e, \varphi_e) = \frac{1}{\cos \theta_e} \cdot \left[\sqrt{r_2^2 - R^2 \sin^2 \varphi_e} - \sqrt{r_1^2 - R^2 \sin^2 \varphi_e} \right] \quad (34)$$

La transmission dite « lambertienne » au travers du filtre s'exprime de la manière suivante :

$$T = \frac{\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos^2 \theta_e \cdot (T^\circ)^{l(\theta_e, \varphi_e)/l^\circ} \cdot d\theta_e \cdot d\varphi_e}{\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos^2 \theta_e \cdot d\theta_e \cdot d\varphi_e} \quad (35)$$

$$T = \frac{2}{\pi^2} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos^2 \theta_e \cdot (T^\circ)^{l(\theta_e, \varphi_e)/l^\circ} \cdot d\theta_e \cdot d\varphi_e \quad (36)$$

D'après la Fig. 12, la droite discontinue permet de mettre en évidence l'écart à l'idéalité. Pour une transmission radiale de 0,5 correspond une transmission lambertienne de 0,42 (déduite du polynôme du second degré) correspondant à un écart maximum de 15% pour le cas le plus défavorable. Connaissant le flux total du tube fluorescent F° (W), la transmission lambertienne déduite de la transmission radiale mesurée par spectrophotométrie, nous pouvons en déduire facilement l'éclairement incident ($W \cdot m^{-2}$) atteignant la surface du catalyseur.

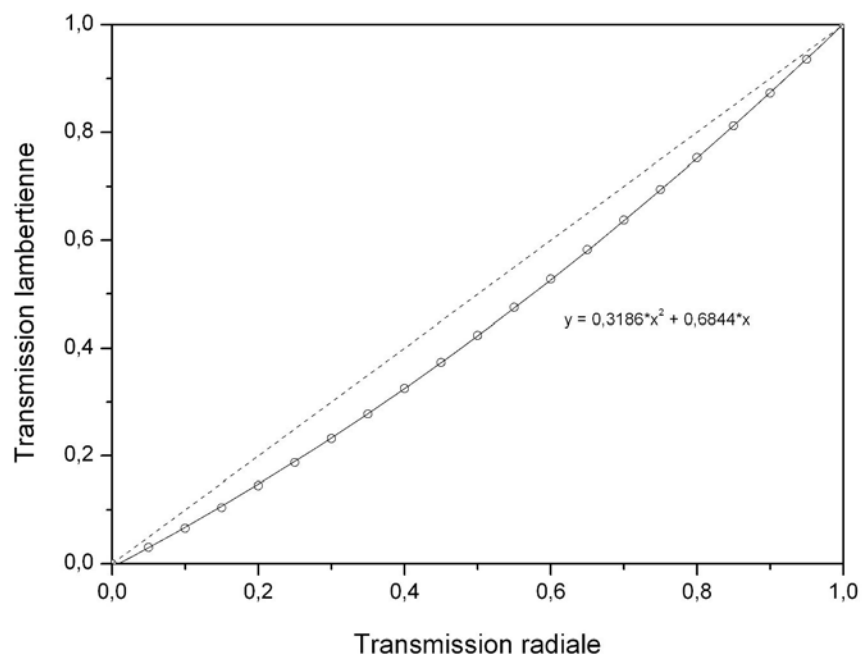


Fig. 12 : Comparaison entre « transmission radiale » et « transmission lambertienne ».

Annexe IV-1

Transport interne : calcul du module de Weisz

La présence d'une limitation par le transfert de masse interne ($C_s \gg C_{pore}$) peut être mise en évidence par le module de Weisz adimensionnel φ' qui est un module de Thiele modifié. Le module de Weisz φ' est essentiellement basé sur des paramètres observables et son expression est donnée par l'équation suivante (Villermoux, 1993) :

$$\varphi' = \frac{\bar{r} \cdot L^2}{D_e C_s} \quad \text{avec} \quad D_e = \frac{\varepsilon_p D}{\tau_p} \quad (37)$$

Où \bar{r} représente la vitesse expérimentale moyenne par unité de volume de catalyseur, L la dimension caractéristique du dépôt, D_e la diffusivité effective du COV dans le solide poreux, D le coefficient de diffusion du COV dans l'air, ε_p la porosité interne du grain de catalyseur ($\varepsilon_p \approx 0,5$ pour le TiO_2 Degussa P25), τ_p la tortuosité des pores du grain de catalyseur (d'après Doucet *et al* (2006), $\tau_p \approx 3$) et C_s la concentration moyenne à la surface du catalyseur qui est égale à la concentration moyenne au sein du réacteur en absence de limitation par le transfert externe ($C_s \approx C$). Une étude précédente a montré que le catalyseur sur le support en fibres de verre était constitué d'agrégats isolés de TiO_2 d'un diamètre d'environ 5–10 μm . L'acétone se décompose à une vitesse moyenne de $4,07 \times 10^{-8}$ mol/s définie ainsi : $C_0 \times Q_v \times X$ où C_0 représente la concentration initiale en mol/L, Q_v le débit volumique en L/s et X la conversion en acétone. Le support en fibres de verre développe une surface totale de 0,207 m^2 disponible pour le catalyseur. Un diamètre maximum de 5 μm (conditions les plus sévères) pour le grain de catalyseur a été choisi pour la dimension caractéristique du dépôt correspondant ainsi à un volume de catalyseur d'environ $5,17 \times 10^{-7}$ m^3 soit une vitesse moyenne de réaction d'environ $7,87 \times 10^{-2}$ mol/ m^3 /s. Le coefficient de diffusion D du COV dans l'air a été estimé selon l'équation de Fuller pour une pression de 1,05 bar et une température de 30°C (303 K) (Reid *et al*, 1987) :

$$D_{AB} = \frac{0,00143T^{1,75}}{PM_{AB}^{1/2} \left[\left(\sum v_A \right)^{1/3} + \left(\sum v_B \right)^{1/3} \right]^2} \quad (38)$$

Où D_{AB} représente le coefficient de diffusion binaire (cm²/s), T la température (K), P la pression (bar), M_A , M_B les masses molaires respectives des constituants A et B, $M_{AB} = 2 \left[(1/M_A) + (1/M_B) \right]^{-1}$ et Σ_v est trouvé pour chaque composé par addition des volumes de diffusion atomiques résumés dans le [Tab. I](#).

<i>Volumes de diffusion atomique</i>	
C	15,9
H	2,31
O	6,11
N	4,54
Air	19,7

Tab. I : Volumes de diffusion atomique ([Reid et al, 1987](#)).

Le coefficient de diffusion D dans l'air pour l'acétone a été évalué à $9,42 \times 10^{-6}$ m²/s. Après calcul, ϕ' a été estimé à environ $6,05 \times 10^{-5}$ pour la dégradation photocatalytique de l'acétone au sein du réacteur annulaire. Il est généralement admis qu'une limitation par le transfert de masse interne apparaît lorsque $\phi' \gg 1$. Par conséquent, il n'y a pas de limitation par le transfert de masse interne pour le support photocatalytique en fibres de verre puisque $\phi' \ll 1$.

Annexe IV-2

Simulation numérique de l'oxydation photocatalytique de l'acétone

La mécanique des fluides numérique ou en *anglais* CFD (Computational Fluid Dynamics) correspond au calcul numérique appliqué à la mécanique des fluides. Cela consiste à résoudre dans une géométrie donnée les équations fondamentales de la mécanique des fluides, que l'on peut coupler aux équations de transfert thermique ou de réaction chimique. La CFD a débuté en génie mécanique pour étudier les écoulements autour d'un objet afin de mieux le profiler (ailes d'avions, automobiles) (Fletcher and Xuereb, 2004). Dans le domaine du génie chimique, la connaissance des écoulements dans une installation, et des grandeurs locales ou globales que l'on peut en déduire (champs de concentration, de dissipation énergétique, de température, puissance dissipée, perte de charge, distribution des temps de séjour, etc.), aide alors à mieux définir la géométrie de l'équipement et à régler avec pertinence les paramètres opératoires (Fletcher and Xuereb, 2004; Periyathamby and Ray, 1999).

Dans le cadre qui nous intéresse, la dégradation photocatalytique du chlorure de vinyle et du trichloroéthylène (TCE) a été examinée en utilisant des approches expérimentales couplées à la mécanique des fluides numérique (Mohseni and Taghipour, 2004; Taghipour and Mohseni, 2005). Concernant l'oxydation photocatalytique du TCE, plusieurs paramètres ont été étudiés : concentrations initiales, débits volumiques et longueurs du réacteur (Taghipour and Mohseni, 2005). Lors de la dégradation de l'acétone, la performance de deux réacteurs photocatalytiques a été étudiée par d'autres auteurs en couplant la CFD aux résultats expérimentaux (Castrillon and De Lasa, 2007).

Nous avons présenté au Chapitre IV, une étude cinétique complète sur l'oxydation photocatalytique de l'acétone au sein d'un réacteur annulaire. Lors de cette étude, un support en fibres de verre imprégné de TiO₂ P25 a été réalisé pour l'abattement de ce COV. Dans le présent chapitre, la CFD, par l'intermédiaire du logiciel *Comsol Multiphysics 3.4*, a été couplée aux résultats expérimentaux pour mettre en évidence la performance du réacteur annulaire photocatalytique. Plusieurs paramètres numériques et expérimentaux ont été confrontés tels que : (a) la distribution des temps

de séjour et (b) les concentrations en polluant. Plusieurs étapes successives sont imposées lors d'une simulation numérique : (1) *représentation d'une géométrie*, (2) *maillage*, (3) *application d'un ou plusieurs modèles*, (4) *conditions aux frontières*, (5) *solveur*, (6) *traitement des résultats et validation expérimentale*.

I. Représentation de la géométrie du réacteur annulaire

La première tâche est de borner le domaine de la simulation. Il faut s'assurer soit que l'on est capable d'imposer correctement les conditions de frontières aux bornes du système, soit que les frontières sont suffisamment éloignées pour que le système soit peu sensible aux conditions imposées. Si les outils numériques permettent aujourd'hui de prendre en compte toute la complexité géométrique du système, il faut négliger les détails mineurs (trous de boulons i.e.) pour éviter le gaspillage des mailles dans l'étape suivante ([Fletcher and Xuereb, 2004](#)).

Notre réacteur annulaire possède une longueur photoactive de 250 mm et un espace interannulaire de 1,78 mm où est inséré le support en fibres de verre. L'ensemble des cotes du réacteur annulaire est reporté sur la [Fig. 13](#). Dans cette étude, seules les quatre entrées du flux gazeux sont représentées. Les quatre sorties du réacteur ne sont pas mentionnées sur la géométrie de base simplifiant la géométrie du système et par voie de conséquence le maillage. Ceci n'engendre aucune différence significative sur les résultats de simulation. En pratique, les quatre sorties du réacteur sont reliées à un collecteur par quatre tuyaux distincts.

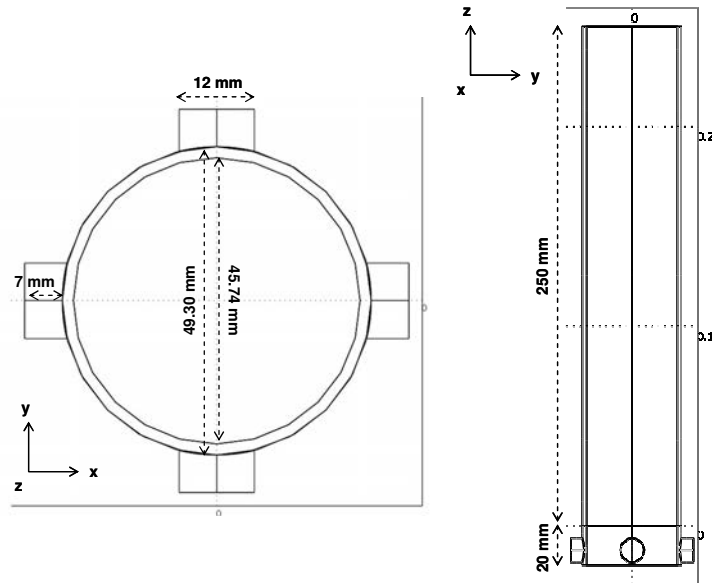


Fig. 13 : Représentation de la géométrie du réacteur annulaire photocatalytique.

II. Maillage

L'étape du maillage est une étape clé pour s'assurer de la validité des simulations. C'est l'étape de découpage du volume étudié en petits volumes élémentaires. Un maillage carré ou triangulaire peut être choisi mais rien n'interdit de choisir des maillages plus complexes. Le maillage en général n'est pas régulier : les mailles doivent être plus petites (maillage fin) dans les zones où les gradients de vitesse, de température ou de concentration vont être les plus importants (zone d'intérêts). Si ces zones ne peuvent pas être prédites, il convient de faire quelques essais itératifs avec ajustement du maillage. Une étude de sensibilité du maillage doit toujours être faite. Cela consiste à faire des simulations avec un nombre de mailles différent (par exemple 30% en plus) : si les résultats de simulation dépendent du maillage, il convient de resserrer celui-ci jusqu'à obtenir une indépendance entre maillage et solution. Si le maillage n'est pas assez dense, certains phénomènes locaux ne seront pas capturés (recirculations, décrochements de l'écoulement, points chauds, etc.) (Fletcher and Xuereb, 2004). La méthode des *éléments finis* repose sur un découpage de l'espace selon un maillage spécifique.

La méthode des *éléments finis* permet de résoudre de manière discrète une équation aux dérivées partielles (EDP) dont on cherche une solution approchée « suffisamment » fiable. De manière générale, cette EDP porte sur une fonction u , définie sur un domaine. Dans la pratique, il est très rare de pouvoir représenter correctement le champ des déplacements dans une structure à l'aide d'un polynôme. On a recours à une discrétisation du domaine étudié en sous-domaines de forme géométrique simple (segments de droite, triangles, tétraédres etc.) et de dimension finie : les *éléments finis*. L'approximation des déplacements est alors réalisée indépendamment sur chaque élément. Le résultat de cette discrétisation constitue ce que l'on appelle le maillage de la structure (Pourroy, 1999). La précision des résultats du calcul est directement liée, d'une part au choix des fonctions de forme (degré, choix des termes), et d'autre part à la qualité du maillage réalisé (nombre d'éléments, répartition dans la structure, forme des éléments, etc.). Les trois maillages de la Fig. 14 mettent en œuvre des éléments finis construits avec une approximation linéaire. Ils conduisent à des résultats plus ou moins précis selon le nombre et la répartition des éléments. Pour cet exemple, un maillage à un seul élément fini aurait pu parfaitement représenter la fonction $u(x) = ax^2 + bx + c$ (Pourroy, 1999).

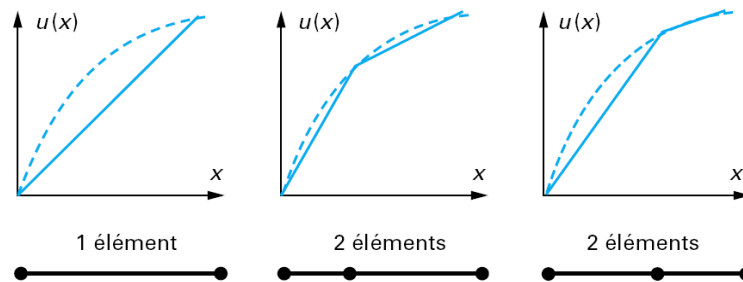


Fig. 14 : Exemple simple de l'influence du maillage par approximation linéaire sur la qualité des résultats (Pourroy, 1999).

Pour notre réacteur annulaire, un maillage « global » triangulaire a été sélectionné (Fig. 15). Le logiciel *Comsol Multiphysics* propose neuf tailles de maillage prédéfinies allant de « extrêmement fin » à « extrêmement grossier ». Le logiciel permet également de modifier les paramètres de maillage sur les sous-domaines, les frontières, une arête ou encore sur un point en ajustant la taille d'élément maximale et le taux de croissance des éléments. Cette spécificité du logiciel permet de resserrer le maillage au niveau des zones d'intérêts.

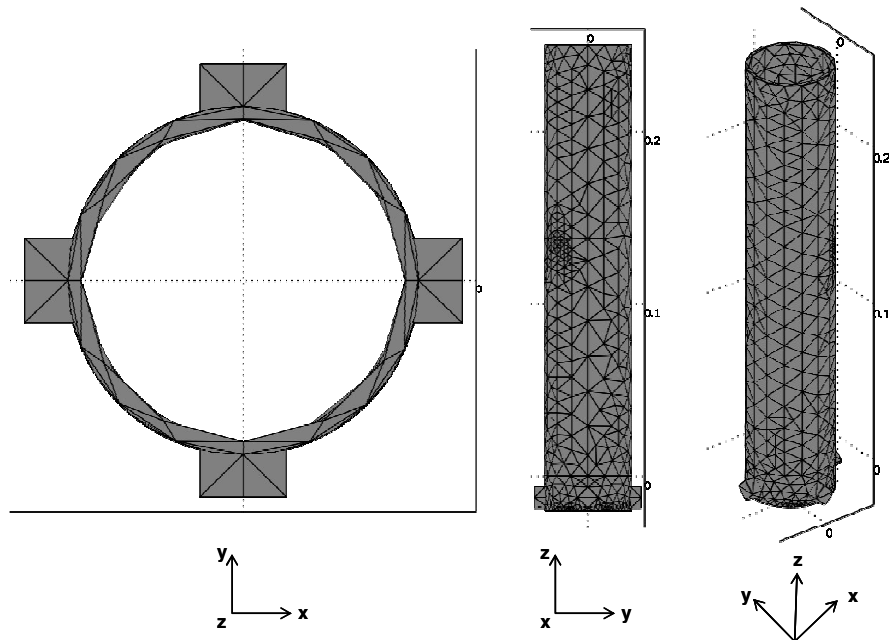


Fig. 15 : Maillage « global » triangulaire du réacteur annulaire réalisé sous *Comsol Multiphysics 3.4*.

III. Nécessité des modèles

Le réacteur annulaire possède deux sous-domaines distincts :

- (1) Description du flux gazeux dans la zone libre → équations de *Navier-Stokes* ;
- (2) Description du flux gazeux au sein du média poreux (zone photocatalytique) → équations de *Brinkman*.

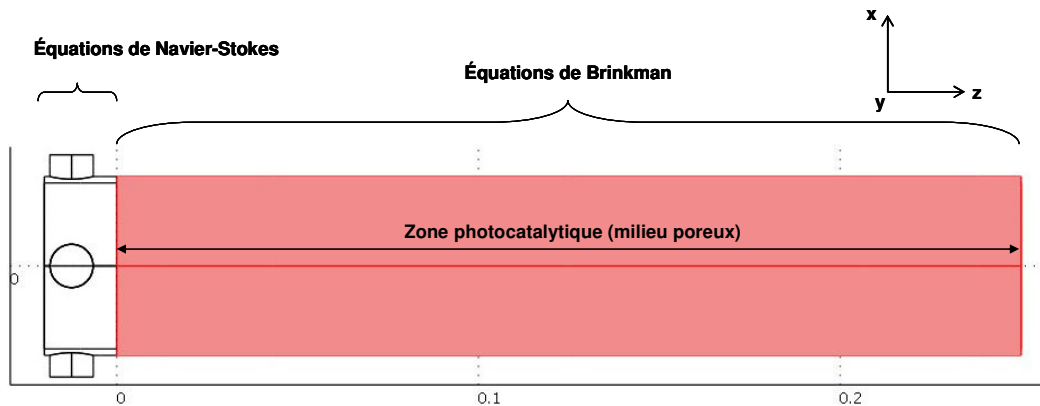


Fig. 16 : Modèles physiques caractérisant le flux gazeux au sein des deux sous-domaines du réacteur annulaire : (1) zone libre = équations de *Navier-Stokes* et (2) milieu poreux = équations de *Brinkman*.

A. Equations de Navier-Stokes

Les équations régissant l'écoulement d'un fluide sont représentées par des énoncés mathématiques des lois de conservation de la physique :

- La masse d'un fluide est conservée ;
- Le taux de variation de la quantité de mouvement est égal à la somme des forces sur une particule de fluide ;
- Le taux de variation de l'énergie est égal à la somme du taux d'addition de chaleur et du taux de travail exercés sur une particule de fluide.

Les deux premiers seront vulgarisés pour essayer de comprendre les équations qui régissent l'écoulement du fluide. En revanche, le dernier point ne sera pas développé dans la suite du manuscrit puisque notre système est considéré comme « isolé », c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'échange d'énergie avec l'extérieur.

1. Equation de conservation de la masse

On considère un volume de contrôle de dimension $\delta x \delta y \delta z$ dans lequel circule un fluide (Fig. 17). Tout bilan de matière peut être décomposé en une relation générale appliquée au volume de contrôle qui s'écrit (Saadjan, 1993) :

$$\text{accumulation} = \text{entrées} - \text{sorties} \quad (39)$$

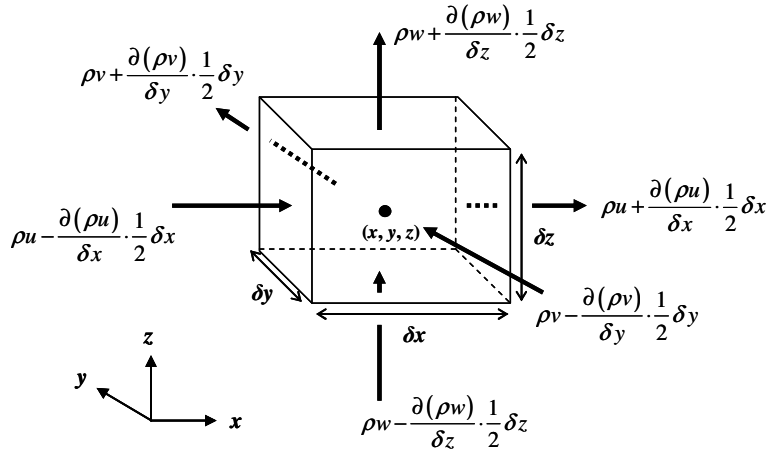


Fig. 17 : Flux de matière entrant et sortant du volume de contrôle (Versteeg and Malalasekera, 1995).

Nous allons expliciter les trois termes de cette équation tout en essayant de vulgariser au maximum. L'*accumulation* par unité de temps dans le volume de contrôle est (Lieto, 2004; Saadjan, 1993; Versteeg and Malalasekera, 1995) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} \delta x \delta y \delta z \quad (40)$$

La quantité de matière qui *rentre* dans le volume de contrôle se décompose en trois termes (Fig. 17) :

$$\left(\rho u - \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} \cdot \frac{1}{2} \delta x \right) \delta y \delta z + \left(\rho v - \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} \cdot \frac{1}{2} \delta y \right) \delta x \delta z + \left(\rho w - \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} \cdot \frac{1}{2} \delta z \right) \delta x \delta y \quad (41)$$

La quantité qui *sort* du volume de contrôle s'exprime de la manière suivante, à savoir (Fig. 17) :

$$\left(\rho u + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} \cdot \frac{1}{2} \delta x \right) \delta y \delta z + \left(\rho v + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} \cdot \frac{1}{2} \delta y \right) \delta x \delta z + \left(\rho w + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} \cdot \frac{1}{2} \delta z \right) \delta x \delta y \quad (42)$$

En introduisant ces trois expressions dans l'Eq. (39) et après avoir divisé tous les termes par le volume de contrôle $\delta x \delta y \delta z$, on aboutit à :

$$\overbrace{\frac{\partial \rho}{\partial t}}^{\text{accumulation}} + \overbrace{\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z}}^{\text{transport de masse par convection}} = 0 \quad (43)$$

En forme vectorielle, l'équation ainsi obtenue pour un fluide pur prend la forme suivante (Comsol, 2007) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (44)$$

L'écoulement d'un fluide est dit *incompressible* lorsque l'on peut négliger ses variations de densité ρ au cours du temps. Cette hypothèse est vérifiée lorsque le nombre de Mach Ma^{10} est faible. En général, on considère l'écoulement incompressible lorsque $Ma < 0,3$ ($u < 102$ m/s). C'est généralement le cas pour tous les fluides sous conditions normales et aussi pour les gaz de faible vitesse. Pour une densité constante ρ , l'Eq. (44) devient (Comsol, 2007) :

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (45)$$

¹⁰ Le nombre de Mach est un nombre sans dimension, noté Ma , qui exprime le rapport de la vitesse locale d'un fluide sur la vitesse du son dans ce même fluide

2. Equation de conservation de la quantité de mouvement

La seconde loi de Newton stipule que le taux de variation de la quantité de mouvement d'une particule fluide est égal à la somme des forces exercées sur celle-ci. L'augmentation de la quantité de mouvement selon les composantes x , y et z par unité de volume d'une particule de fluide sont donnés par les relations suivantes (Versteeg and Malalasekera, 1995) :

$$\rho \frac{Du}{Dt} \quad \rho \frac{Dv}{Dt} \quad \rho \frac{Dw}{Dt} \quad (46)$$

Où $\frac{D}{Dt}$ est la dérivée particulaire qui s'exprime selon :

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z} \quad (47)$$

Les forces mises en jeu dans le fluide sont de deux types : des forces de volume qui agissent sur toute la masse (forces de pesanteur) et des forces de surfaces (forces visqueuses et forces de pression). Ces forces de surfaces sont séparées en deux parties : une composante normale à la surface, analogue aux forces de pression p et des forces de cisaillement, parallèles à la surface, dénotées par τ . Toutes ces contraintes sont montrées dans la Fig. 18 pour un cube de fluide de dimensions $\delta x \delta y \delta z$. Les deux indices qui sont greffés à ce tenseur τ_{ij} indiquent respectivement la direction i normale à la surface et la direction j dans laquelle la contrainte agit.

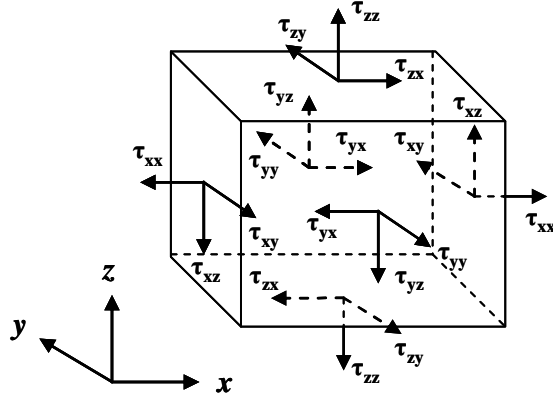


Fig. 18 : Forces visqueuses ou cisaillements dans un volume de contrôle (Versteeg and Malalasekera, 1995).

La Fig. 19 représente les forces dues à la pression p et les forces de cisaillement τ_{xx} , τ_{yx} et τ_{zx} selon la composante x . Sur les faces (E , W), on aboutit à :

$$\left[\left(p - \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{1}{2} \delta x \right) - \left(\tau_{xx} - \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} \cdot \frac{1}{2} \delta x \right) \right] \delta y \delta z + \left[- \left(p + \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{1}{2} \delta x \right) + \left(\tau_{xx} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} \cdot \frac{1}{2} \delta x \right) \right] \delta y \delta z = \left(- \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} \right) \delta x \delta y \delta z \quad (48)$$

Sur les faces (N , S), on aboutit à :

$$- \left(\tau_{yx} - \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} \cdot \frac{1}{2} \delta y \right) \delta x \delta z + \left(\tau_{yx} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} \cdot \frac{1}{2} \delta y \right) \delta x \delta z = \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} \delta x \delta y \delta z \quad (49)$$

Finalement sur les faces (T , B), on obtient :

$$- \left(\tau_{zx} - \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \cdot \frac{1}{2} \delta z \right) \delta x \delta y + \left(\tau_{zx} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \cdot \frac{1}{2} \delta z \right) \delta x \delta y = \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \delta x \delta y \delta z \quad (50)$$

La force totale par unité de volume sur le fluide due aux forces de surface est égale à la somme de Eq. 48, Eq. 49 et Eq. 50 divisée par le volume $\delta x \delta y \delta z$:

$$\frac{\partial(-p + \tau_{xx})}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \quad (51)$$

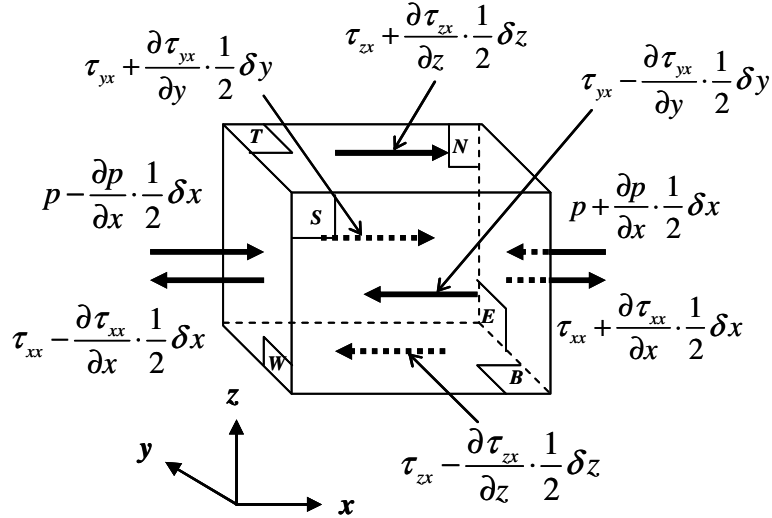


Fig. 19 : Forces de pression et forces de cisaillement selon la composante x dans un volume de contrôle (Versteeg and Malalasekera, 1995).

Sans prendre en compte les forces de volume de façon plus détaillée, l'ensemble de leur effet peut être inclus par définition d'une source S_{Mx} de quantité de mouvement selon x par unités de volume et de temps. L'équation de la quantité de mouvement selon la composante x d'une particule de fluide (Eq. 46) = force totale exercée par les contraintes de surface sur l'élément dans la direction x (Eq. 51) + l'augmentation de la quantité de mouvement due aux sources selon la composante x (Versteeg and Malalasekera, 1995) :

$$\rho \frac{Du}{Dt} = \frac{\partial(-p + \tau_{xx})}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} + S_{Mx} \quad (52)$$

De façon analogue, l'équation de la quantité de mouvement selon la composante y est donnée par :

$$\rho \frac{Dv}{Dt} = \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial(-p + \tau_{yy})}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} + S_{My} \quad (53)$$

Et selon la composante z par :

$$\rho \frac{Dw}{Dt} = \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial (-p + \tau_{zz})}{\partial z} + S_{Mz} \quad (54)$$

Les effets des forces de surface sont exposés explicitement : les termes sources S_{Mx} , S_{My} et S_{Mz} (Eq. 52 – 54) contiennent uniquement les contributions dues aux forces de volume. Par exemple, la force de volume due à la gravité devrait s'exprimer par $S_{Mx} = 0$, $S_{My} = 0$ et $S_{Mz} = -\rho g$. Le terme de gauche (dérivée particulaire) s'exprime par :

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \quad (55)$$

Le terme de pression est donné par $-\nabla p$ et enfin, le tenseur des contraintes prend la forme suivante :

$$\boldsymbol{\tau} = \eta (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) \quad (56)$$

Où T représente la matrice transposée. L'ensemble des termes de droite s'écrit donc sous la forme :

$$\nabla \cdot [\boldsymbol{\tau} - p\mathbf{I}] + \mathbf{S} \quad (57)$$

Où I représente la matrice identité. L'équation de la conservation de la quantité de mouvement peut alors prendre la forme suivante pour décrire le flux du fluide dans les zones libres :

$$\overbrace{\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}}^{\text{accumulation}} + \overbrace{\rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u}}^{\text{convection}} = \nabla \cdot \left[\overbrace{\eta (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)}^{\text{forces de viscosité}} - \overbrace{p\mathbf{I}}^{\text{forces de pression}} \right] + \overbrace{\mathbf{S}}^{\text{forces de volume}} \quad (58)$$

Dans le cas de notre étude, la simulation est faite en régime permanent (pas d'accumulation) et les contraintes dues aux forces de volumes sont négligées. L'équation de la conservation de la quantité de mouvement peut alors se simplifier comme suit (Comsol, 2007) :

$$\nabla \cdot \left[-\eta (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + p \mathbf{I} \right] = -\rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \quad (59)$$

Où ρ représente la la densité (kg/m^3) ($\rho = 1,293 \text{ kg/m}^3$), \mathbf{u} le vecteur vitesse (m/s), p la pression (Pa) et η la viscosité dynamique du fluide (ici, $\eta = 18 \times 10^{-6} \text{ Pa}\cdot\text{s}$).

B. Equations de Brinkman

L'utilisation des équations de Brinkman s'applique pour la modélisation de combinaisons entre média poreux (fibres de verre, i.e.) et de domaines de libre circulation du fluide (fût vide, i.e.). La porosité est définie comme la fraction de volume vide. Ainsi, la porosité peut varier de 0 (régions en présence de solides purs) à 1 (sous-domaines de libre circulation du fluide). Le flux gazeux est gouverné par une combinaison des équations de continuité (conservation de la masse) et de conservation de la quantité de mouvement (Comsol, 2007) :

$$\nabla \cdot \left[-\frac{\eta}{\varepsilon} (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + p \mathbf{I} \right] = -\frac{\eta}{\kappa} \mathbf{u} \quad (60)$$

Où η représente la viscosité dynamique du fluide (ici, $\eta = 18 \times 10^{-6} \text{ Pa}\cdot\text{s}$), ε la porosité (ici, $\varepsilon = 0,95$), \mathbf{u} le vecteur vitesse (m/s), p la pression (Pa) et κ la perméabilité du média poreux (ici, $\kappa = 1,1 \times 10^{-10} \text{ m}^2$).

La *perméabilité* d'un matériau est sa capacité à laisser passer un fluide, c'est une caractéristique intrinsèque du matériau indépendante du fluide. Plus un milieu est perméable plus le fluide s'écoulera vite. La perméabilité κ s'exprime généralement en Darcy, ce qui correspond à la dimension d'une surface (m^2) ($1 \text{ Darcy} = 0,98 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$).

Dans un milieu garni de fibres de verre, la vitesse d'écoulement v est proportionnelle à la différence de pression ΔP et inversement proportionnelle à la viscosité du fluide μ et à l'épaisseur du lit de fibres z (loi de Darcy). Le coefficient de proportionnalité s'appelle la perméabilité κ (Lieto, 2004) :

$$v = \kappa \cdot \frac{\Delta P}{\mu z} \quad (61)$$

L'estimation de la perméabilité du lit de fibres de verre, réalisée au LSGC (Laboratoire des Sciences du Génie Chimique), a été évaluée par mesures de différence de pression pour différentes vitesses de flux gazeux. Une valeur spécifique au support en fibres de verre a été estimée à $\kappa = 1,1 \times 10^{-10} \text{ m}^2$.

IV. Conditions de frontière

Au niveau des frontières du domaine simulé, certaines variables doivent être fixées. Par exemple s'il y a une entrée de fluide, on fixera sur le plan d'entrée le profil des vitesses, le niveau de turbulence, la concentration en espèces, la température etc. Sur le plan de sortie, on pourra se contenter de fixer la valeur de la pression. Au niveau des parois, on spécifie les conditions de glissement ou d'adhérence du fluide et, éventuellement, la température de paroi ou le flux de chaleur.

V. Solveur

Le solveur est le domaine du numéricien. C'est la partie du code de calcul consacrée à la résolution proprement dite du système d'équations discrétisées couplées aux modèles choisis. Plus le solveur est puissant, moins l'utilisateur a besoin d'intervenir. Mais il est encore souvent utile d'agir sur le solveur pour modifier le pas de temps afin d'assurer la convergence de la simulation. Cette convergence est censée mener l'utilisateur vers la solution physique. L'unicité de cette solution demeure encore une hypothèse sans

preuve mathématique, mais est, le plus souvent, heureusement, avérée (accord avec les résultats expérimentaux).

Le suivi de la convergence est assuré par le calcul des résidus : mesure souvent normalisée des erreurs locales. Lorsque les résidus passent au-dessous du seuil choisi, il convient de vérifier, à partir des résultats proposés, que les bilans globaux sont corrects. Si les résidus n'arrivent pas à diminuer suffisamment, il convient de revenir aux étapes précédentes : choix des modèles, maillage, conditions aux frontières.

VI. Traitement des données et validation expérimentale

Les codes de calcul proposent en général un logiciel de post-traitement, qui permet de visualiser facilement les champs de vecteurs, de température, les surfaces d'isovaleur, etc. Ensuite, l'étape ultime consiste à valider les résultats de simulation. Cette étape demeure d'autant plus indispensable qu'un certain nombre de choix ont dû être faits par l'utilisateur, particulièrement concernant les modèles. Nous proposons ici, différentes validations des simulations effectuées.

A. Profil de vitesse dans un tube cylindrique vertical

Les bilans (matière et mouvement) peuvent s'appliquer à un écoulement laminaire en régime permanent d'un fluide incompressible (densité constante) newtonien dans un tube vertical de section circulaire. Cette situation où la gravité et les effets de bords sont négligés en supposant le tube suffisamment long, est illustrée par la [Fig. 20](#). Sans reprendre toutes les démonstrations, la distribution de la vitesse est donnée par la relation suivante ([Bird et al, 2002](#)) :

$$v_z(r) = \frac{\Delta P \cdot R^2}{4\mu L} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 - \frac{1 - \kappa^2}{\ln(1/\kappa)} \ln \left(\frac{R}{r} \right) \right] \quad (62)$$

On peut en déduire qu'en régime laminaire, un fluide incompressible dans un tube vertical de section constante présente un profil de vitesse parabolique.

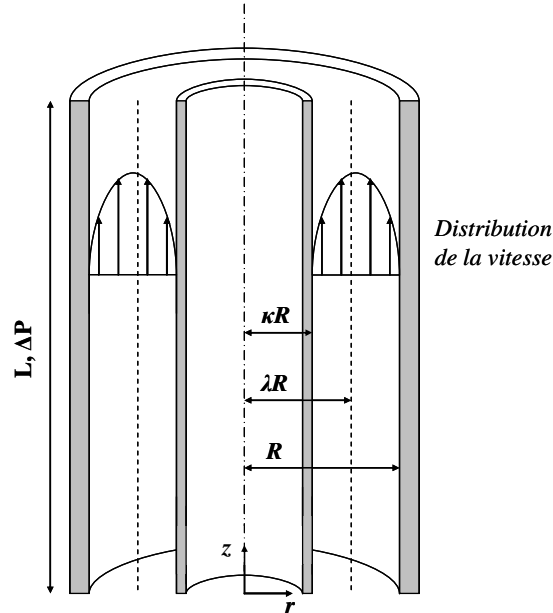


Fig. 20 : Dimensions et schématisation du profil de vitesse de l'espace inter-annulaire du réacteur photocatalytique (Bird *et al.*, 2002).

La Fig. 21 représente un graphique en coupe du champ de vitesses où la composante z est découpée en 20 niveaux. La vitesse normale arrivant sur les quatre entrées du réacteur annulaire est de $1,61 \times 10^{-2}$ m/s. D'après la Fig. 21, la vitesse semble relativement homogène et maximale ($u_{max} = 0,0286$ m/s) dans la zone photocatalytique régie par les équations de Brinkman. L'arrangement non structuré des fibres de verre permet d'instaurer une assez bonne répartition du flux gazeux et par voie de conséquence des vitesses relativement homogènes dans la zone photoactive du réacteur. D'après la Fig. 22, le profil de vitesses s'avère parabolique (Eq. 62) et relativement constant pour différents niveaux du réacteur annulaire ($0 < z < 0,25$ m). Ceci suppose bien entendu que le régime est laminaire (ici, $Re = 1,51$ pour $Q_v = 5 \times 10^{-6}$ m³/s) et que le fluide est incompressible (densité constante).

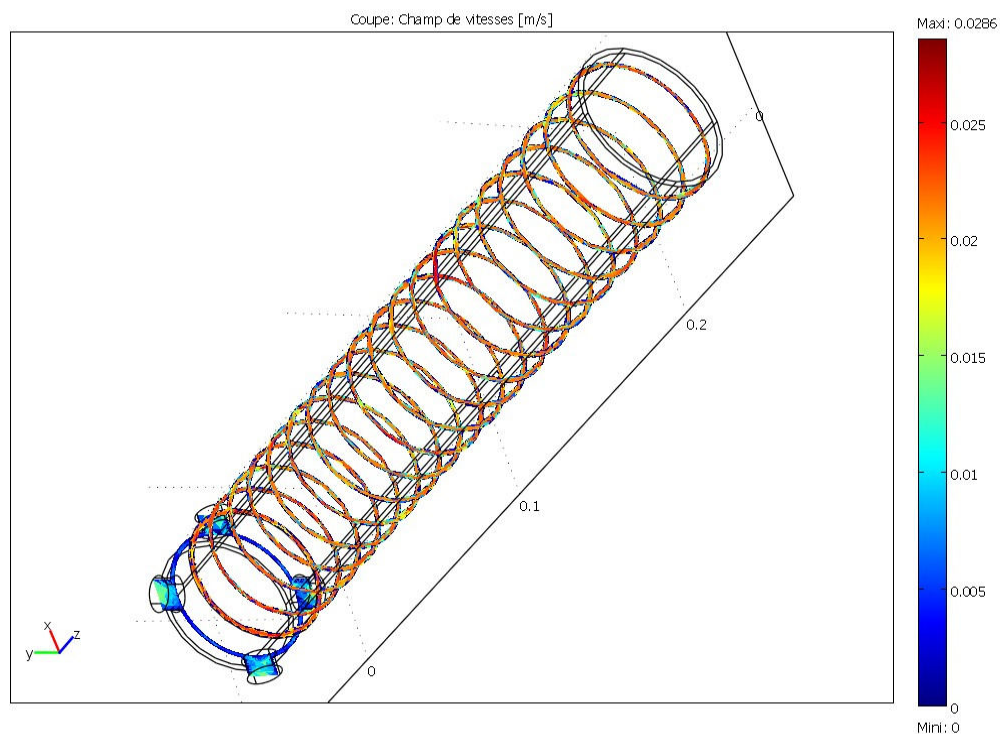


Fig. 21 : Graphique en coupe du champ de vitesses où la composante z est découpée en 20 niveaux (vitesse normale d'entrée $u_0 = 1,61 \times 10^{-2}$ m/s).

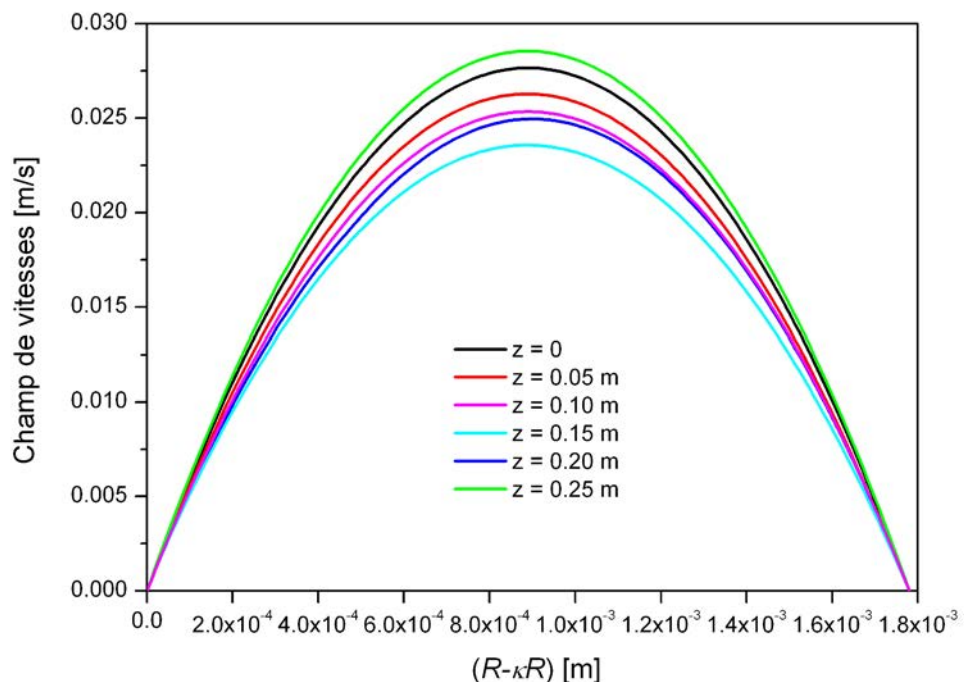


Fig. 22 : Profil parabolique du champ de vitesses au sein de la zone photoactive pour différentes hauteurs z du réacteur annulaire (vitesse normale d'entrée $u_0 = 1,61 \times 10^{-2}$ m/s).

B. Distribution des Temps de Séjour (DTS)

Une simulation de la DTS a été réalisée via Comsol pour le support en fibres de verre ayant une densité superficielle apparente de $0,225 \text{ mg/cm}^2$ (support photocatalytique utilisée pour la dégradation de l'acétone). Cette simulation numérique a été ensuite confrontée aux données expérimentales. Brièvement, une injection-impulsion a permis d'obtenir directement la fonction $E(t_s)$ en injectant un traceur (ici, H_2) instantanément à l'entrée du réacteur, c'est-à-dire en imposant un signal impulsion (delta de Dirac) au système. Expérimentalement, on a réalisé un tel signal de concentration en injectant une quantité n_0 de traceur pendant un temps très bref (Chapitre II). La distribution des temps de séjour $E(t_s)$ est alors définie par la relation suivante :

$$E(t_s) = \frac{C(t_s)}{\int_0^{\infty} C(t_s) dt_s} \quad (63)$$

Où $C(t_s)$ représente l'évolution de la concentration du traceur en fonction du temps (t_s). Numériquement, pour simuler le traceur, une fonction s'apparentant à un Dirac a été générée sur les quatre entrées du réacteur : $C = C_0 \times e^{-(t-3)^2}$ (ici, $C_0 = 10 \text{ mol/m}^3$). La Fig. 23 représente l'évolution des concentrations à l'entrée et en sortie de réacteur suite à la simulation numérique du Dirac (vitesse normale d'entrée, $u_0 = 7,52 \times 10^{-3} \text{ m/s}$). D'après la Fig. 24, la DTS déduite de la simulation numérique conduit à un bon accord avec les données expérimentales obtenues pour ce support photocatalytique spécifique (fibres de verre, $\text{TiO}_2 \text{ P25} = 0,225 \text{ mg/cm}^2$). Notre pilote d'essais permet d'accéder à des valeurs expérimentales locales ($E(t_s)$, i.e.) validant ou non la simulation numérique du système. Dans notre cas, le bon accord entre les données expérimentales et simulées permet de rendre compte de la validité des modèles utilisés : (1) zone libre, équations de Navier-Stokes et (2) zone photoactive, équations de Brinkman. L'évolution des concentrations au sein du réacteur est donnée à différents instants : $t = 3 \text{ s}$ correspondant au signal maximal ($C_{(t=3)} = C_0$) (Fig. 25), $t = 8 \text{ s}$ (Fig. 26), $t = 23 \text{ s}$ (Fig. 27) et $t = 53 \text{ s}$ (Fig. 28).

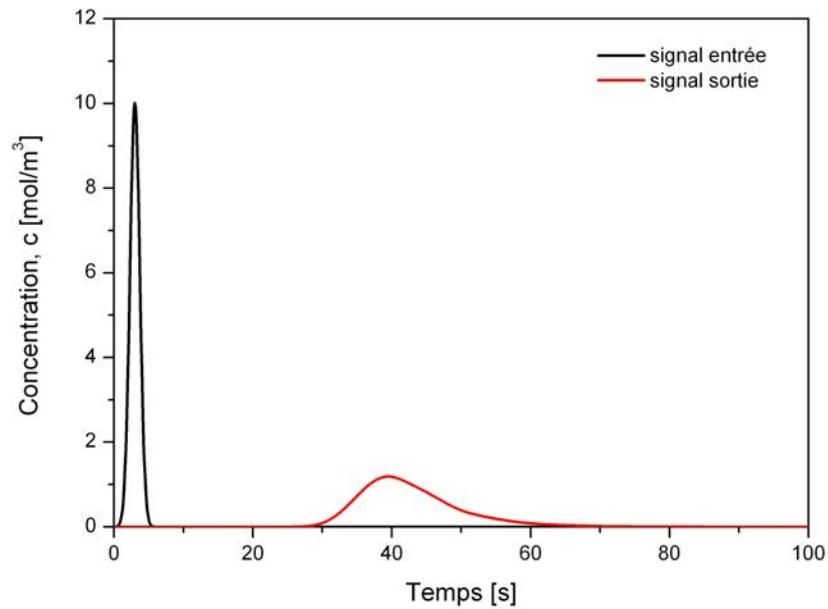


Fig. 23 : Evolutions des concentrations du traceur en entrée et en sortie du réacteur après simulation numérique d'un Dirac au sein du réacteur annulaire (vitesse normale d'entrée, $u_0 = 7,52 \times 10^{-3}$ m/s ; concentration initiale, $C_0 = 10 \text{ mol/m}^3$).

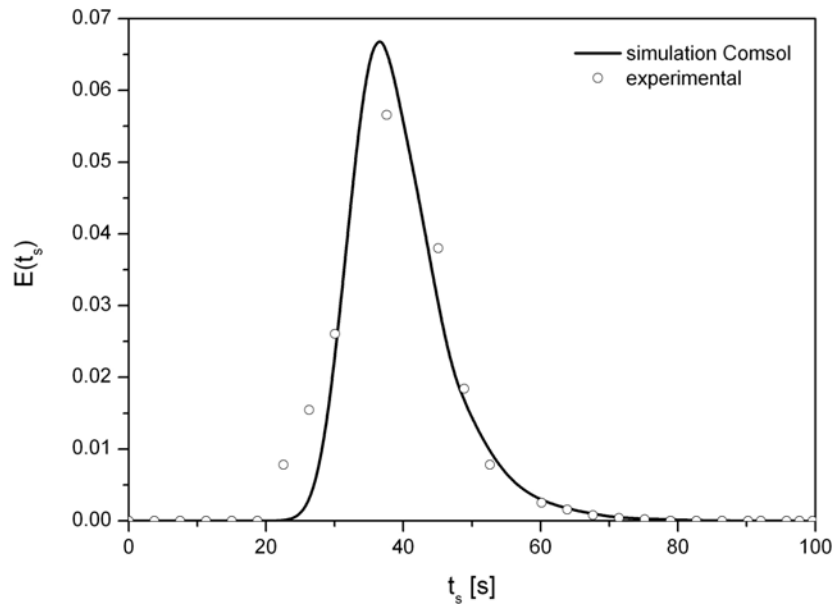


Fig. 24 : Comparaison entre DTS expérimentale et numérique déduite de la simulation Comsol.

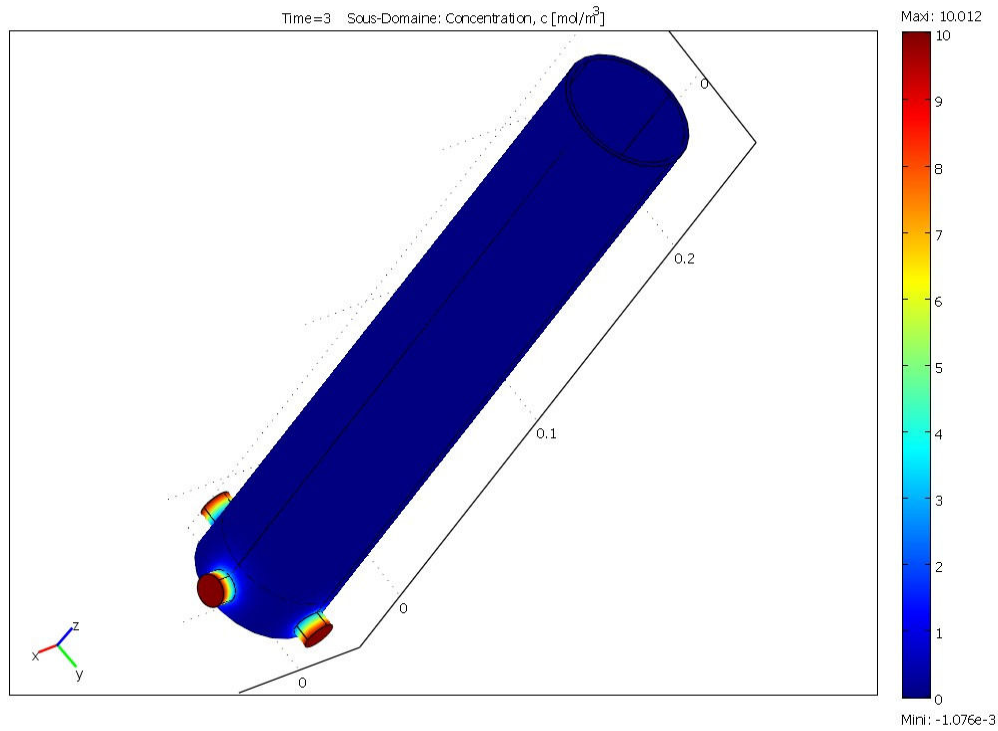


Fig. 25 : Solution à l'instant $t = 3$ s (vitesse normale d'entrée, $u_0 = 7,52 \times 10^{-3}$ m/s ; concentration initiale, $C_0 = 10$ mol/m³).

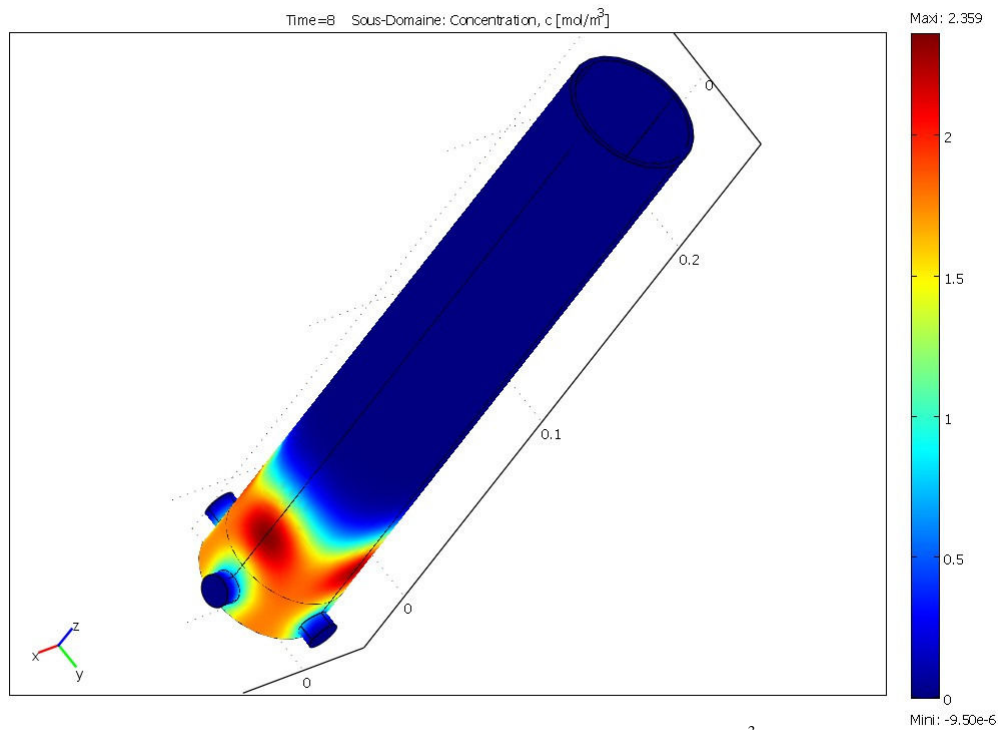


Fig. 26 : Solution à l'instant $t = 8$ s (vitesse normale d'entrée, $u_0 = 7,52 \times 10^{-3}$ m/s ; concentration initiale, $C_0 = 10$ mol/m³).

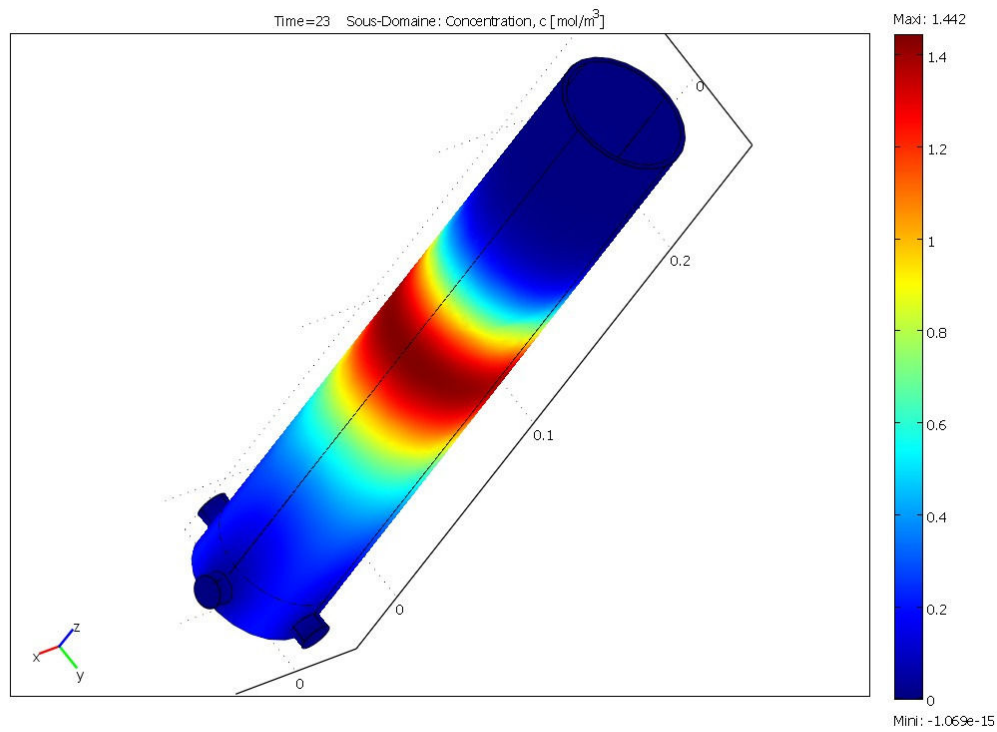


Fig. 27 : Solution à l'instant $t = 23$ s (vitesse normale d'entrée, $u_0 = 7,52 \times 10^{-3}$ m/s ; concentration initiale, $C_0 = 10$ mol/m³).

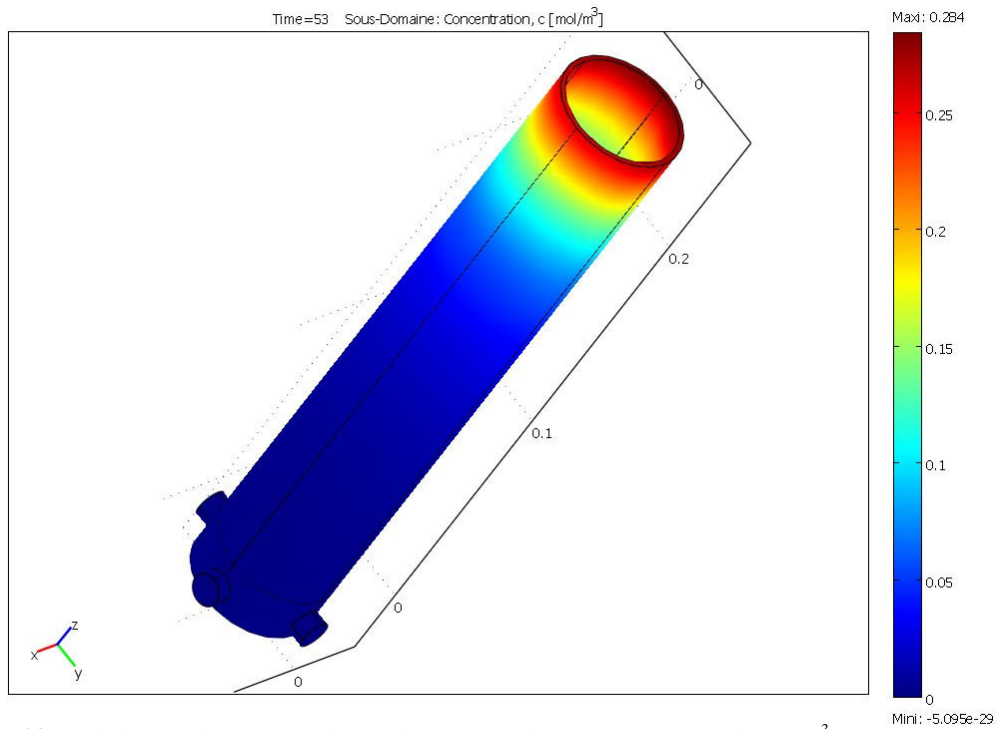
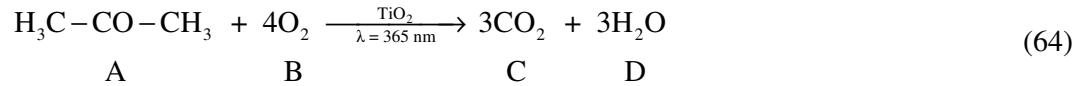


Fig. 28 : Solution à l'instant $t = 53$ s (vitesse normale d'entrée, $u_0 = 7,52 \times 10^{-3}$ m/s ; concentration initiale, $C_0 = 10$ mol/m³).

Ces deux approches nous ont permis de valider l'écoulement simulé par le logiciel Comsol. Nous allons maintenant intégrer la réaction de dégradation photocatalytique de l'acétone afin de décrire les conversions observées expérimentalement.

VII. Simulation de la dégradation photocatalytique de l'acétone

Au sein de la zone photocatalytique (fibres de verre), en présence de rayonnements UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) et d'oxygène présent dans l'air, la réaction de dégradation de l'acétone prend place au sein du réacteur annulaire :



Le transport de matière pour les quatre espèces A, B, C et D peut être modélisé selon l'équation de convection-diffusion suivante (Comsol, 2007) :

$$-\overbrace{D_i \nabla^2 c_i}^{\text{diffusion}} + \overbrace{\nabla c_i \mathbf{u}}^{\text{convection}} = \overbrace{R_i}^{\text{réaction}} \quad (65)$$

Dans cette équation, c_i dénote la concentration (mol/m^3), D_i la diffusivité (m^2/s) et R_i la vitesse de réaction pour les espèces i ($\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$). Si une valeur expérimentale de la diffusivité n'est pas disponible, l'utilisation de l'équation suivante est préconisée pour les gaz (Lieto, 2004) :

$$D_{AB} = 0,001858 \cdot \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (66)$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_{AB} &= \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B} \\ \sigma_{AB} &= \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) \\ \frac{\varepsilon_A}{k} \times \frac{\varepsilon_B}{k} &= \frac{\varepsilon_A \varepsilon_B}{k^2}\end{aligned}\quad (67)$$

Où T représente la température (K), $M_{A,B}$ la masse molaire du composé A ou B (g/mol), P la pression totale (atm), Ω_D l'intégrale de collision, ε, σ la constante de Lennard-Jones (J, Å) et k la constante de Boltzmann ($1,380 \times 10^{-23}$ J/K). Dans notre cas il convient d'estimer le coefficient de diffusion du mélange binaire gazeux entre l'acétone (A) et l'air (B) :

$$P = 1 \text{ atm et } T = 303 \text{ K}$$

$$M_A = 58 \text{ g/mol et } M_B = 29 \text{ g/mol}$$

$$\sigma_{AB} = 4,16 \text{ \AA et } \Omega_D = 1,220 \rightarrow \textit{Application numérique} : D_{AB} = 1,05 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}.$$

L'établissement de l'Eq. 64, caractérisant l'oxydation photocatalytique de l'acétone, suppose que la fraction du COV convertie est entièrement minéralisée. Ce bilan ne fait pas intervenir les éventuels sous-produits de la dégradation qui peuvent, dans certains cas, se retrouver à des teneurs non négligeables. Dans notre cas, concernant l'oxydation photocatalytique de l'acétone, aucun intermédiaire en quantité suffisante n'a été détecté directement en phase gazeuse. En considérant comme quasi constante la concentration en oxygène et en s'appuyant principalement sur les résultats cinétiques obtenus précédemment (Chapitre IV), la vitesse de dégradation de l'acétone R_A selon Langmuir-Hinshelwood (LH) s'exprime comme suit :

$$R_A = -k_{\text{deg}} \cdot \frac{K_{\text{LH}} C_A}{1 + K_{\text{LH}} C_A} \quad (68)$$

Dans cette équation, k_{deg} représente la constante cinétique apparente de dégradation, K_{LH} la constante d'équilibre d'adsorption et C_A la concentration en acétone. Les constantes du modèle de LH précédemment obtenues sont les suivantes (Chapitre IV) : $k_{\text{deg}} = 2,63 \text{ mg/min/L}$ et $K_{\text{LH}} = 8,16 \text{ L/mg}$. Dans notre cas, la vitesse de dégradation

s'exprime par unité de volume apparent du réacteur. Les constantes ainsi déterminées ont été injectées dans Comsol avec une dégradation du type LH. D'après la Fig. 29 (courbe bleue), il apparaît un léger décalage entre la courbe de conversion simulée ($k_{\text{deg}} = 2,63 \text{ mg/min/L}$ et $K_{\text{LH}} = 8,16 \text{ L/mg}$) et les valeurs expérimentales. Ensuite, un facteur correctif ($\gamma = 0,85$) a été appliqué aux deux constantes pour permettre une meilleure adéquation avec les données expérimentales : $k'_{\text{deg}} = \gamma \times k_{\text{deg}} = 2,23 \text{ mg/min/L}$ et $K'_{\text{LH}} = \gamma \times K_{\text{LH}} = 6,94 \text{ L/mg}$. D'après la Fig. 29 (courbe rouge), les nouvelles constantes ainsi générées donnent une parfaite représentation entre les conversions expérimentales et la courbe de conversion simulée par Comsol lorsque l'effet de la concentration initiale en acétone est étudié. La Fig. 30 représente l'évolution de la concentration en acétone au sein du réacteur pour l'abattement d'une concentration initiale égale à $0,5 \text{ mg/L}$ ($5 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^3$).

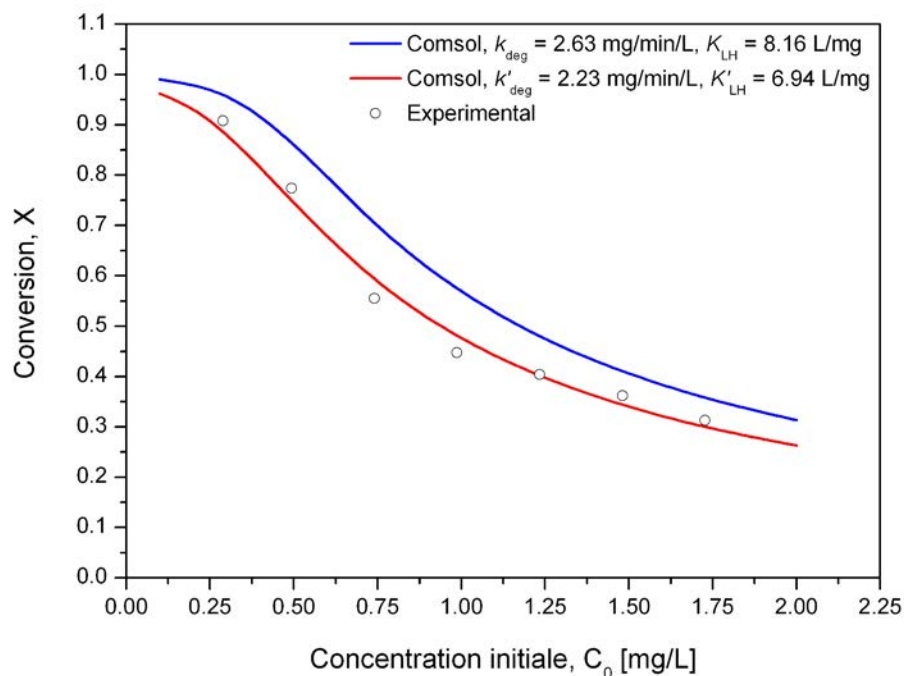


Fig. 29 : Simulations numériques obtenues par Comsol avec deux couples de constantes cinétiques différentes (vitesse normale d'entrée, $u_0 = 1,61 \times 10^{-2} \text{ m/s}$).

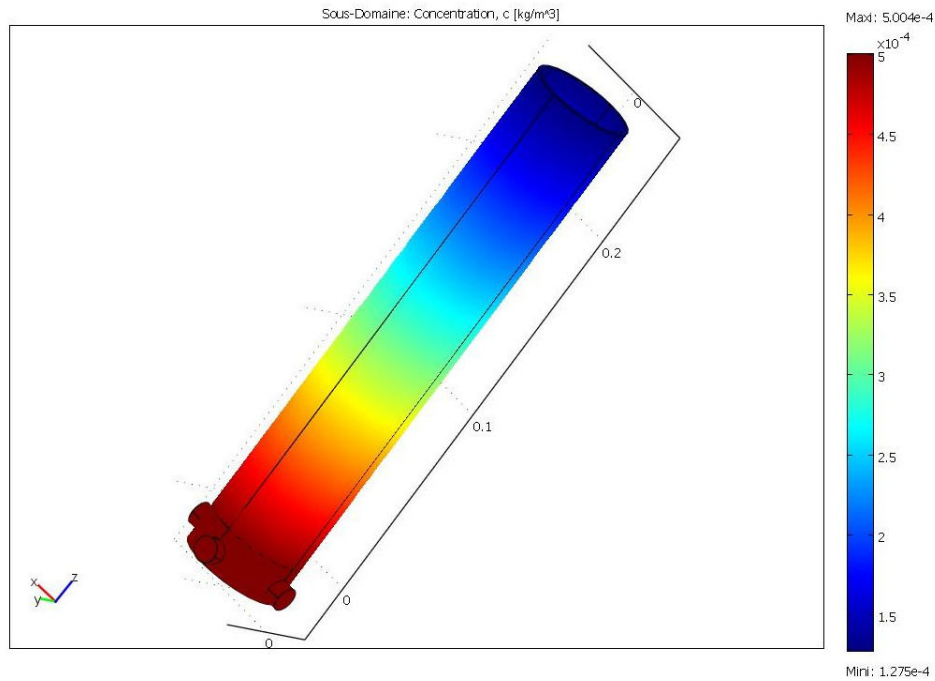


Fig. 30 : Evolution de la concentration au sein du réacteur annulaire pour l'abattement d'une concentration initiale en acétone égale à 5×10^{-4} kg/m³ (0,5 mg/L) (vitesse normale d'entrée, $u_0 = 1,61 \times 10^{-2}$ m/s).

Un écart relatif d'environ 15% apparaît entre les deux couples de constantes générées (k_{deg}, K_{LH} et k'_{deg}, K'_{LH}) mais cet écart reste cependant très minime. Les modèles imposés dans les deux zones du réacteur (zone libre : *Navier-Stokes* et zone poreuse : *Brinkman*) semblent suffisants pour prédire la conversion photocatalytique de l'acétone au sein de ce réacteur annulaire. Nous avons ici amélioré la précision de la détermination des paramètres cinétiques calculés au Chapitre IV car le modèle d'écoulement proposé est plus élaboré que celui des mélangeurs en cascade.



L'utilisateur est toujours responsable des modèles qu'il active dans le code de calcul. Un modèle mal choisi pourra conduire vers une solution, mais fatalement vers de mauvais résultats. Dans notre cas, l'application des équations de *Navier-Stokes* et de *Brinkman* a donné une assez bonne adéquation entre la simulation et les données expérimentales : DTS et courbe de conversion. En effet, l'étape de validation expérimentale est particulièrement importante. Elle permet de vérifier la pertinence des hypothèses qui ont été faites. Cette tâche n'est pas facile car le nombre de paramètres

accessibles expérimentalement est beaucoup plus faible que le nombre de résultats numériques détaillés dont on dispose. Dans notre cas, les simulations numériques ont été validées par le biais de la comparaison de valeurs globales (i.e. concentration) obtenues numériquement après traitement de résultats locaux. Il convient de toujours garder un esprit critique car la plupart des techniques expérimentales ont également leurs limites, leurs hypothèses d'utilisation, leurs degrés d'incertitude. Dans tous les cas, la validation totale de chaque résultat est impossible à atteindre.

Annexe V-1

Phénomène de désactivation lors de la dégradation photocatalytique de composés hétéroatomiques

La première partie de cette annexe porte sur l'étude bibliographique de la dégradation photocatalytique du diméthylsulfide (DMS), molécule représentative de la famille des sulfides. La deuxième partie de cette annexe présente les résultats succincts que nous avons obtenus sur l'oxydation photocatalytique de la triéthylamine (TEA).

I. Oxydation photocatalytique du diméthylsulfide (DMS)

Les composés soufrés organiques volatiles (CSOVs) constituent une famille importante de contaminants environnementaux car (1) ils sont caractérisés par une forte toxicité, (2) ils sont à l'origine d'attaque corrosive sévère pour les installations industrielles, (3) leur oxydation dans l'atmosphère entraîne la formation de dioxyde de soufre (SO₂) troposphérique qui peut être converti en acide sulfurique (H₂SO₄) (l'un des principaux composants des pluies acides), et (4) ils possèdent de faibles limites olfactives pouvant contribuer à une nuisance olfactive. Par exemple, les limites olfactives pour le méthane-thiol ou méthylmercaptan (CH₃SH), le diméthylsulfide (DMS = CH₃SCH₃), et le diméthyldisulfide (DMDS = CH₃S₂CH₃) sont respectivement de 0,9–8,5 ; 0,6–40 et 0,1–3,6 ppb(v) (Demeestere *et al*, 2005; Guillard *et al*, 2007). Ces composés soufrés sont introduits dans l'atmosphère par des processus naturels comme les activités biologiques anaérobiques ou par des sources anthropiques comme les usines de pâte à papier qui peuvent induire de fortes concentrations en mercaptans. En effet, des concentrations de l'ordre de 94 ppm(v) en méthane-thiol, 17 ppm(v) en DMS et 22 ppm(v) en DMDS ont été mesurées dans les effluents gazeux de ce type d'industrie (Guillard *et al*, 2007).

Canela *et al* (1998) ont étudié la dégradation photocatalytique du sulfure d'hydrogène (H₂S) en présence d'humidité. Ils ont remarqué une désactivation du catalyseur pour des concentrations supérieures à 600 ppm(v) et ils ont attribué cette perte d'activité du TiO₂

à la formation de sulfates (SO_4^{2-}) à sa surface. [Peral and Ollis \(1997\)](#) n'ont pas observé de désactivation apparente du TiO_2 lors de la dégradation photocatalytique du diméthylsulfide (DMS) à une concentration de 100 mg/m^3 ($\sim 40 \text{ ppm(v)}$) et ils ont suggéré que les sulfures étaient transformés en dioxyde (SO_2) et/ou en trioxyde de soufre (SO_3) lors de la réaction photocatalytique.

A. Mise en évidence du phénomène de désactivation

[Demeestere et al \(2005\)](#) ont étudié la dégradation photocatalytique du DMS dans une large gamme de concentrations ($3 \text{ ppm(v)} < [\text{DMS}]_{\text{in}} < 545 \text{ ppm(v)}$), de temps de passage ($5 \text{ s} < \tau < 55 \text{ s}$) et d'humidités relatives ($3\% < \text{HR} < 75\%$) en présence de TiO_2 Degussa P25. Des taux de conversion supérieurs à 90% pouvaient être obtenus pour un temps d'illumination d'au moins 180 min avec $\tau = 55 \text{ s}$, $\text{HR} < 53\%$ et $[\text{DMS}]_{\text{in}} < 10 \text{ ppm(v)}$. Cependant, une irradiation prolongée et/ou une augmentation de $[\text{DMS}]_{\text{in}}$ entraînait une désactivation du catalyseur due à l'accumulation des produits de la réaction à la surface de TiO_2 . [Gonzalez-Garcia et al \(2004\)](#) ont également mis en évidence le phénomène de désactivation apparaissant lors de l'oxydation photocatalytique du DMS. Le phénomène de désactivation dû aux expériences consécutives a été caractérisé par l'utilisation répétitive du même échantillon de catalyseur. La [Fig. 31](#) représente l'évolution de la dégradation photocatalytique du DMS pour une concentration initiale d'environ 200 ppm(v) . D'après la [Fig. 31](#), la vitesse de dégradation du DMS diminue clairement entre le 1^{er} test (catalyseur neuf) et le 3^{ème} test (catalyseur réutilisé deux fois). Les deux premiers tests peuvent être modélisés par une vitesse de réaction du premier ordre ($k_1 = 0,0024 \text{ min}^{-1}$; $k_2 = 0,0011 \text{ min}^{-1}$). La constante de vitesse obtenue pour la deuxième expérimentation de dégradation photocatalytique montre une activité moins importante ($k_2 < k_1$) prouvant une diminution de l'efficacité du catalyseur. Le troisième test, après deux utilisations successives, suit une cinétique d'ordre zéro ($k_3 = 0,064 \text{ ppm(v)/min}$). Les changements de comportement cinétique et des constantes cinétiques peuvent être attribués au changement du nombre de sites actifs disponibles qui prennent place lors de la désactivation du catalyseur ([Gonzalez-Garcia et al, 2004](#)). Lors de la dégradation

photocatalytique du DMS $[\text{DMS}]_{\text{in}} \geq 100 \text{ ppm(v)}$, le diméthylsulfide (DMDS), le dioxyde de carbone (CO_2) et le dioxyde de soufre (SO_2) ont été détectés comme les principaux produits de la phase gazeuse, tandis que l'extraction liquide-solide révèle la présence du diméthylsulfoxyde ($\text{DMSO} = \text{CH}_3\text{SOCH}_3$), de la diméthylsulfone ($\text{DMSOn} = \text{CH}_3\text{S(O)}_2\text{CH}_3$), de l'acide méthane sulfonique ($\text{MSA} = \text{CH}_3\text{S(O)}_2\text{OH}$), de sulfates comme les produits de réaction adsorbés sur le catalyseur exposé (Demeestere *et al.*, 2005). Un mécanisme de dégradation photocatalytique spécifique au DMS est proposé par Demeestere *et al.* (2005), initié par $\text{TiO}_2(\text{h}^+)$ ou par $\text{OH}\cdot$. Il permet de mieux comprendre la formation des intermédiaires responsables de la désactivation du catalyseur.

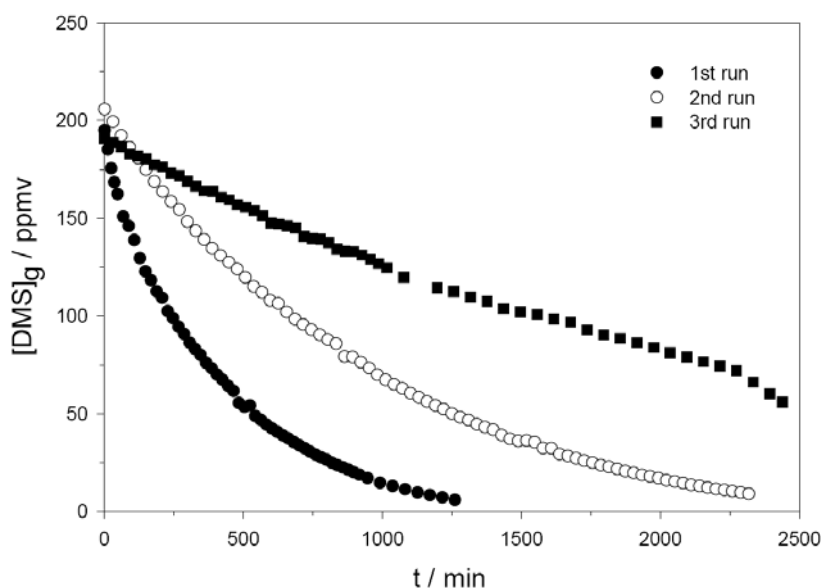


Fig. 31 : Dégradation photocatalytique du DMS en phase gazeuse pendant trois essais consécutifs réalisés avec le même catalyseur : (●) catalyseur neuf (1^{ère} série) ; (○) catalyseur utilisé (2^{ème} série) ; (■) catalyseur réutilisé deux fois (3^{ème} série) ; $\text{H}_2\text{O} = 100 \text{ ppm(v)}$; 22°C (Gonzalez-Garcia *et al.*, 2004).

B. Mécanisme de dégradation photocatalytique du DMS

Le diméthylsulfide ($\text{DMDS} = \text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$), le CO_2 et le SO_2 ont été respectivement détectés en phase gazeuse par GC-FID, GC-TCD (catharomètre) et par tubes de détection Gastec. Le diméthylsulfoxyde ($\text{DMSO} = \text{CH}_3\text{SOCH}_3$) et la diméthylsulfone ($\text{DMSOn} = \text{CH}_3\text{S(O)}_2\text{CH}_3$) ont été détectés après extraction solide-liquide par GC-MS. L'acide méthane sulfonique ($\text{MSA} = \text{CH}_3\text{S(O)}_2\text{OH}$) et les sulfates (SO_4^{2-}) ont été

analysés après extraction solide-liquide par IC-CD (chromatographie ionique couplé à un conductimètre) (Demeestere *et al*, 2005). Gonzalez-Garcia *et al* (2004) ont proposé un mécanisme de dégradation du DMS initié par les radicaux hydroxyles OH•. Demeestere *et al* (2005) propose un mécanisme où l'oxydation directe du DMS_{ads} par TiO₂(h⁺) est également considérée (Fig. 32), entraînant la formation d'un radical diméthylsulfinium (IV.1). Ce radical cationique peut être converti en radical méthylsulfide et en méthylation par l'intermédiaire d'une rupture d'une liaison C-S (IV.2). La dimérisation de deux radicaux méthylsulfides permet d'expliquer la formation du diméthyldisulfide (DMDS) (IV.3). Gonzalez-Garcia *et al* (2004) ont également mis en évidence la formation du DMDS lors de l'oxydation photocatalytique du DMS. Alternativement, les radicaux diméthylsulfinium peuvent réagir avec l'anion superoxyde (IV.4) pour former des structures peroxy-diméthylsulfinium instables. Après réaction avec un second radical diméthylsulfinium (IV.5), une rupture homolytique (IV.6) ou hétérolytique (IV.7) d'une liaison O-O peut entraîner la production du DMSO et d'un radical diméthylsulfoxonium. Gonzalez-Garcia *et al* (2004) ont pu également identifier le DMSO comme sous-produit de la réaction de dégradation photocatalytique du DMS. La diméthylsulfone (DMSOn) peut être produite par l'intermédiaire d'une réaction entre la structure instable du peroxy-diméthylsulfinium et du radical diméthylsulfoxonium (IV.8-IV.9). Des mécanismes similaires à ceux des radicaux diméthylsulfinium (IV.4-IV.9) sont suggérés pour la conversion du radical diméthylsulfoxonium en DMSO, DMSOn et radicaux diméthylsulfonium (IV.10-IV.15). En accord avec Gonzalez-Garcia *et al* (2004), le DMSO et la DMSOn peuvent être alternativement produites à partir du DMS par l'intermédiaire d'une oxydation de l'atome de soufre (S-oxydation) initiée par le radical hydroxyle (OH•) (IV.16-IV.17). Trois schémas réactionnels différents (Pathway I, II, III), présentés dans la Fig. 32 B, montrent la formation de l'acide méthane sulfonique (MSA). Dans le schéma réactionnel n°1 (*Pathway I*), la formation du MSA peut s'expliquer par la formation de l'acide méthane sulfinique (CH₃SOOH). Demeestere *et al* (2005) n'ont pas pu mettre en évidence la formation de l'acide méthane sulfinique lors de la dégradation photocatalytique du DMS. Cependant, Vorontsov *et al* (2003) ont reporté la production d'acide éthane sulfinique durant l'oxydation photocatalytique du diéthylsulfide (DES). La formation de l'acide méthane sulfinique peut s'expliquer par la

rupture d'une liaison C–S en radical diméthylsulfoxonium (IV.18) suivi par une attaque d'un radical OH• (IV.19), ou, par l'intermédiaire de l'oxydation du DMSO par OH• et la formation d'un radical méthyle (IV.21). La conversion de l'acide méthane sulfinique en MSA peut apparaître par l'intermédiaire d'une oxydation directe par OH• (IV.22), ou via une oxydation par TiO₂(h⁺) et une réaction ultérieure avec OH• (IV.23-IV.24). Le second schéma réactionnel (*Pathway II*) implique la rupture homolytique (IV.25) ou hétérolytique (IV.26) d'une liaison C–S en radical diméthylsulfonium suivi par attaque de groupements hydroxyles OH⁻ (IV.27) ou de radicaux OH• (IV.28). Comme indiqué pour le schéma réactionnel n°3 (*Pathway III*), le MSA peut être produit par attaque d'un radical OH• sur la DMSO_n (IV.29), libérant un radical méthyle (IV.30). D'après la Fig. 32 C, l'oxydation du MSA par TiO₂(h⁺) entraîne après la rupture homolytique d'une liaison S–O, la formation d'un cation méthyle (CH₃⁺) et l'addition d'un radical OH•, la production d'ions sulfates (SO₄²⁻) sous la forme d'acide sulfurique (H₂SO₄) (IV.31-IV.34). Les sulfites (SO₃²⁻) sous la forme d'acide sulfureux (H₂SO₃) peuvent être produits par des étapes réactionnelles similaires à partir de l'acide méthane sulfinique (IV.35-IV.37). Après libération d'eau, il peut y avoir formation de dioxyde de soufre (SO₂) (IV.38). Les radicaux méthyles (•CH₃) et les cations méthyles (CH₃⁺) formés dans les réactions précédentes peuvent respectivement réagir avec OH• et OH⁻ pour former du méthanol (CH₃OH) (IV.39-IV.40). Ce dernier peut être minéralisé en CO₂ et H₂O par l'intermédiaire du formaldéhyde et de l'acide formique (IV.41-IV.46). La réaction de l'oxygène avec un radical méthyle constitue également une voie de formation du formaldéhyde (IV.47-IV.49).

En conclusion, le mécanisme de dégradation photocatalytique du DMS détaillé par Demeestere *et al* (2005) considérant une oxydation du DMS par TiO₂(h⁺) et OH• permet d'élargir le schéma réactionnel établi par Gonzalez-Garcia *et al* (2004).

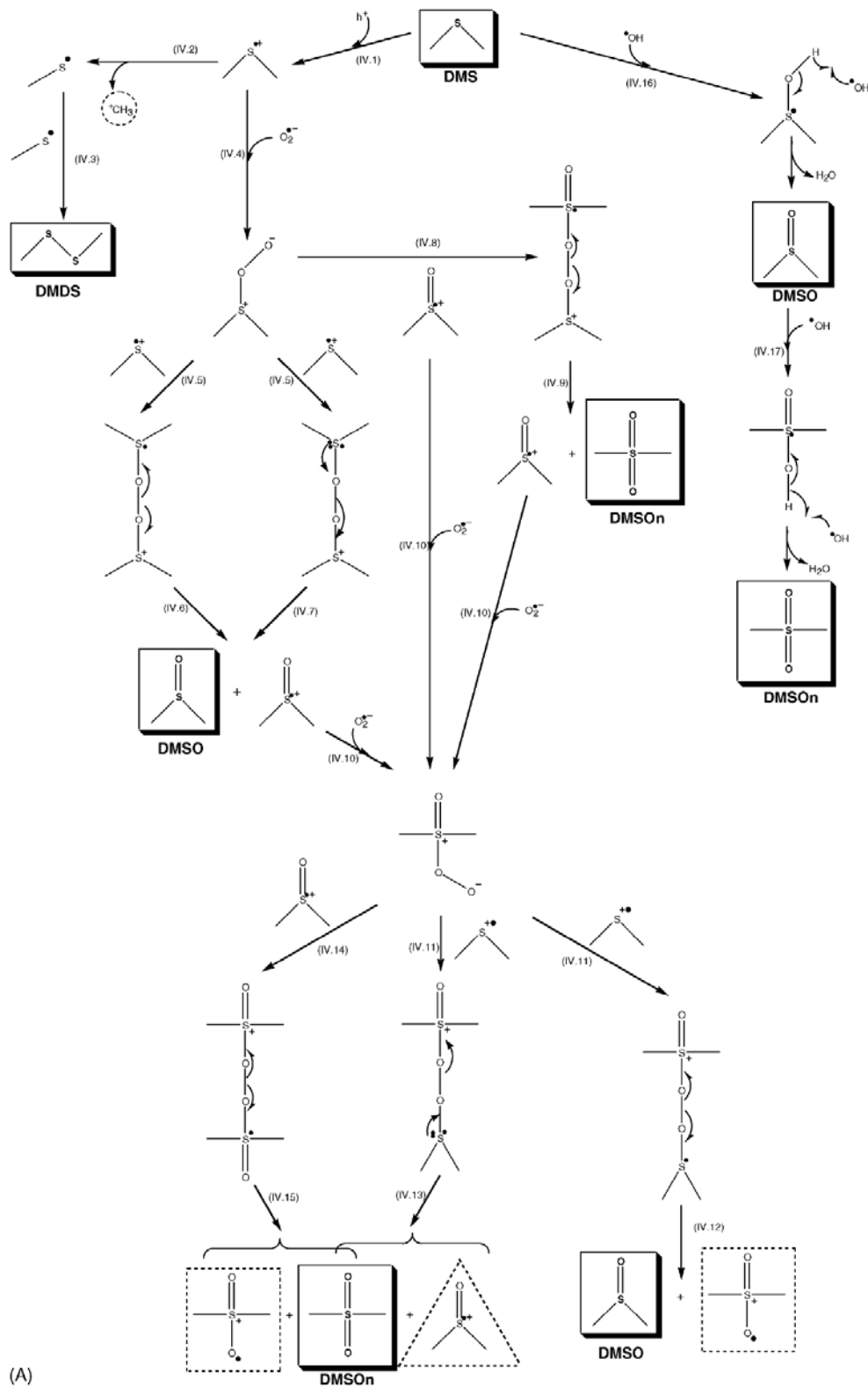


Fig. 32 : Réactions de conversion du DMS en DMDS, DMSO, DMSOn (A), MSA (B) et sulfates, dioxyde de soufre et dioxyde de carbone (C). Les produits de la réaction détectés par [Demeestere et al \(2005\)](#) sont signalés en caractère gras.

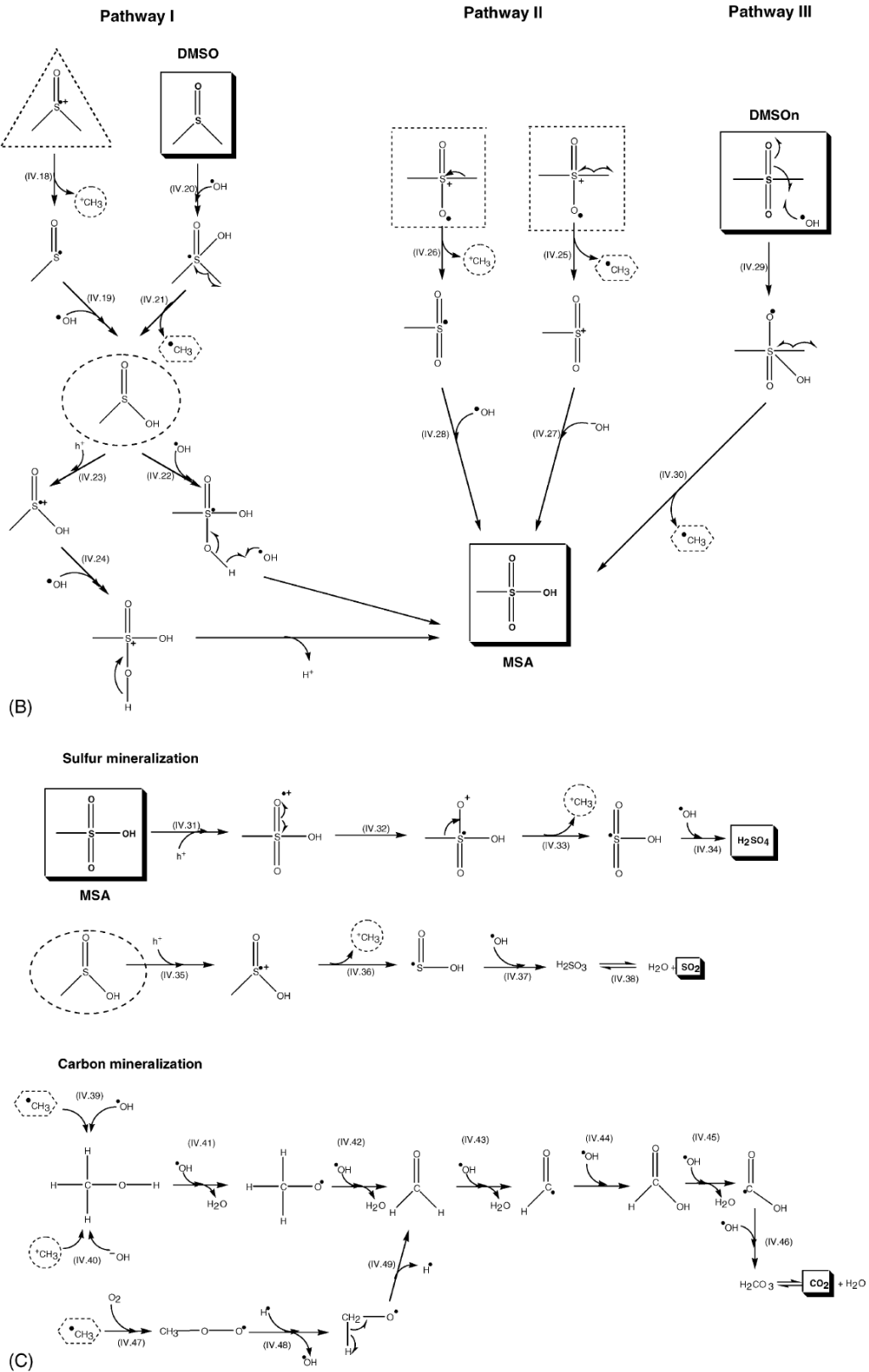


Fig. 32 : (suite)

II. Oxydation photocatalytique de la triéthylamine (TEA)

La triéthylamine (TEA = $N(C_2H_5)_3$) est un liquide incolore à forte odeur ammoniacale (seuil olfactif : 0,5 ppm). La TEA est utilisée pour de nombreuses applications (INRS, 2004c) :

- Base pour la préparation d'agents tensioactifs (ammoniums quaternaires) ;
- Agent solubilisant pour résines (peintures hydrosolubles) et produits phytosanitaires ;
- Catalyseur de réticulation pour résines synthétiques (polyuréthanes, époxydiques) ;
- Stabilisant des hydrocarbures, chlorés ou non, et des cétones non saturées ;
- Solvant extractif pour la purification d'antibiotiques ;
- Intermédiaire ou catalyseur en synthèse organique.

Une exposition brève à de fortes concentrations de vapeurs de TEA provoque chez l'homme (INRS, 2004c) :

- Une irritation sévère des muqueuses oculaires (conjonctivite, larmoiement, œdème de la cornée) ;
- Une irritation sévère des muqueuses respiratoires (rhinite, toux, détresse respiratoire) ;
- Des symptômes systémiques (céphalées, nausées, anxiété...).

Une exposition répétée à la TEA est susceptible de provoquer des allergies cutanées (dermatoses) ou respiratoires (asthmes). Des valeurs limites indicatives de moyenne d'exposition pondérée (8 h/jour, 40 h/semaine) dans l'air des locaux de travail ont été établies pour la TEA en France : 10 ppm soit 40 mg/m^3 (INRS, 2004c).

Dans un procédé photocatalytique, la désactivation et la régénération du catalyseur sont des étapes très importantes dans les réactions catalytiques. Alberici *et al* (2001) ont étudié la dégradation photocatalytique de la pyridine (C_5H_5N), de la propylamine ($C_3H_7NH_2$) et de la diéthylamine ($C_4H_{10}NH$) en présence de TiO_2 . La désactivation du

catalyseur a été observée dans tous les cas. Huang *et al* (1999) ont analysé l'oxydation photocatalytique de la TEA gazeuse ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) en présence de TiO_2 Degussa P25. Les effets de la concentration initiale, du taux d'humidité et de l'éclairement incident sur la vitesse d'oxydation ont été examinés.

A. Etude de la désactivation du catalyseur

Notre étude préliminaire sur l'oxydation photocatalytique de la TEA a permis de mettre en évidence le phénomène de désactivation pour une concentration initiale de 200 ppm(v) en TEA. Le photoréacteur annulaire muni d'un support en fibres de verre avec une charge de TiO_2 Degussa P25 égale à environ $0,225 \text{ mg/cm}^2$ a été utilisé. Les profils de concentration [TEA] et de conversion (X) en fonction du temps d'illumination concernant l'oxydation photocatalytique de 200 ppm(v) en TEA sont représentés sur la Fig. 33. La désactivation du catalyseur (TiO_2 Degussa P25) est mise en évidence par une forte augmentation de la TEA dans la phase gazeuse ou par une diminution importante de la conversion (X) du polluant en fonction du temps d'illumination. Une désactivation quasi-totale a été observée pour un temps d'illumination d'environ 150 min pour ce polluant (Fig. 33).

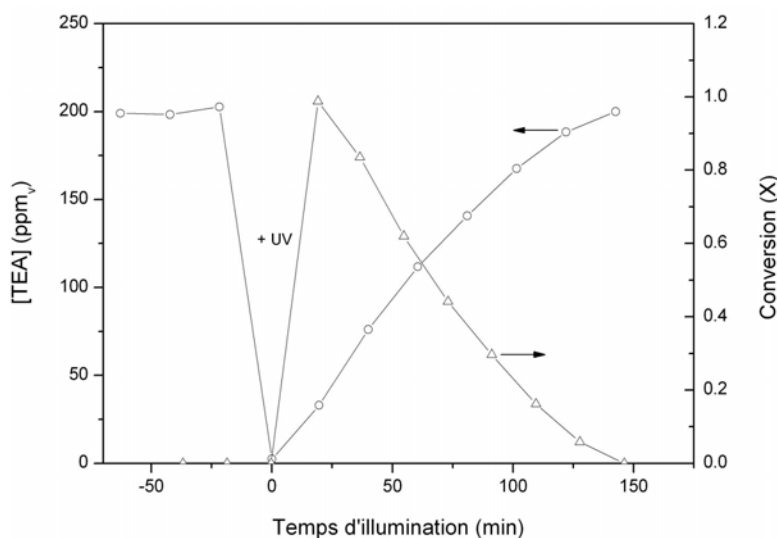


Fig. 33 : Mise en évidence du phénomène de désactivation lors de la dégradation photocatalytique de la triéthylamine (TEA). Conditions opératoires : concentration initiale, $[\text{TEA}]_0 = 200 \text{ ppm(v)}$; éclairement incident, $I_0 = 3,94 \text{ mW/cm}^2$; humidité relative, $\text{HR} = 10\%$; température du photoréacteur, $T_R = 30^\circ\text{C}$; débit volumique, $Q_v = 300 \text{ mL/min}$ ($\varepsilon V/Q_v = 12,62 \text{ s}$) ; teneur en oxygène, air (20 vol% O_2).

Sauer and Ollis (1996) ont défini des équivalents monocouches à la surface du catalyseur (illuminé) (m_{eq}) afin d'étudier la désactivation du catalyseur pour différents contaminants :

$$m_{eq} = \frac{\text{molécules converties}}{\text{sites du catalyseur (actifs)}} \quad (69)$$

Le calcul du « m_{eq} » nécessite la connaissance du nombre total de molécules converties et le nombre de sites actifs (illuminés) du catalyseur. Le nombre de molécules converties est estimé à partir de la concentration initiale, du débit volumique, de la conversion et du temps total de la réaction (ici, le temps d'illumination) mais le nombre de sites actifs du catalyseur est inconnu. Une valeur approximative de 5×10^{14} sites/cm² a été adoptée de la littérature pour le calcul (Sauer and Ollis, 1996). Le calcul a été effectué pour un temps d'illumination d'environ 102 min lorsque le catalyseur est proche d'une désactivation totale ($t = 102$ min ; $X = 0,16$). La vitesse moyenne de dégradation pour une concentration de 200 ppm(v) avec une charge d'environ 0,6 g de TiO₂ Degussa P25 est d'environ 0,042 mg/min soit $4,16 \times 10^{-7}$ mol/min. Ainsi le nombre de molécules converties en 102 min devrait être :

$$4,16 \times 10^{-7} \text{ mol/min} \times 102 \text{ min} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ molécules/mol} = \mathbf{2,55 \times 10^{19} \text{ molécules}}$$

En première approximation, nous avons considéré que la totalité du catalyseur était illuminé. Dans ce cas, le nombre de sites actifs pour 600 mg de TiO₂ devrait être égale à :

$$0,6 \text{ g (masse de TiO}_2) \times 50 \text{ m}^2/\text{g} \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{m}^2 \times 5 \times 10^{14} \text{ sites/cm}^2 = \mathbf{1,5 \times 10^{20} \text{ sites}}$$

$$\text{On en déduit aisément } m_{eq} : m_{eq} = \frac{2,55 \times 10^{19} \text{ molécules}}{1,5 \times 10^{20} \text{ sites actifs}} = 0,17 \quad (70)$$

Huang et al (1999) ont trouvé en effectuant un calcul similaire une valeur de $m_{eq} = 9,4$ dans un réacteur avec un simple passage lors de l'oxydation photocatalytique de la

TEA. Lors d'un processus de désactivation à la surface du catalyseur, le nombre de sites actifs diminue au cours du temps par rapport au nombre de molécules converties ($m_{eq} > 1$). D'après Alberici *et al* (2001), les valeurs de m_{eq} (1–17h) pour la pyridine, la propylamine et la diéthylamine étaient respectivement de 22–384, 26–452 et 115–1957, montrant ainsi une désactivation pour l'étude de ces amines. Dans notre cas, nous avons trouvé une valeur de $m_{eq} < 1$ ($m_{eq} = 0,17$) pouvant éventuellement prouver que la désactivation du catalyseur n'est pas significative. Cependant d'après la Fig. 33, la désactivation du catalyseur pour une concentration de 200 ppm(v) en TEA semble relativement rapide et totale. De plus Sauer and Ollis (1996) rapportent une désactivation du catalyseur ($0,1 < m_{eq} < 1$) lors de la dégradation photocatalytique du trichloroéthylène (TCE) en phase gazeuse (Fig. 34). Sauer and Ollis (1996) rapportent une absence de désactivation pour des valeurs de m_{eq} très faibles ($m_{eq} \ll 0,1$) lors de la dégradation photocatalytique du toluène et du TCE.

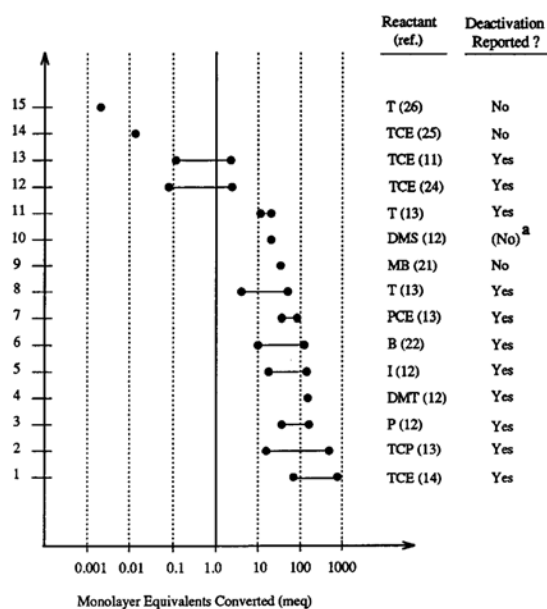


Fig. 34 : Valeurs de « m_{eq} » obtenues pour différents composés organiques. ^(a)dénote que la désactivation n'a pas été reportée mais qu'elle est évidente d'après d'autres données bibliographiques. T = toluène ; TCE = trichloroéthylène ; DMS = diméthylsulfide ; MB = méthylbutanol ; PCE = perchloroéthylène ; B = 1-butanol ; I = indole ; DMT = décamméthyltétrasiloxane ; P = pyrrole ; TCP = trichloropropène (Sauer and Ollis, 1996).

Huang *et al* (1999) ont également mis en évidence ce phénomène de désactivation lors de la dégradation de la TEA en phase gazeuse (Fig. 35). D'après la Fig. 35, la vitesse d'oxydation de la TEA diminue avec le temps d'illumination (*reaction time*) indiquant

une diminution d'activité du catalyseur. De plus, ce phénomène de désactivation semble être plus rapide lorsque la concentration en polluant augmente. Pour une concentration de 20,5 ppm(v) en TEA, le catalyseur est désactivé presque totalement en 2 h, alors que pour une concentration de 5 ppm(v), le catalyseur montre encore une activité photocatalytique après 10 h de réaction. Après désactivation totale, le catalyseur n'a pas pu être totalement régénéré en purgeant avec de l'oxygène avec ou sans présence d'humidité sous irradiation UV durant toute une nuit (Huang *et al*, 1999).

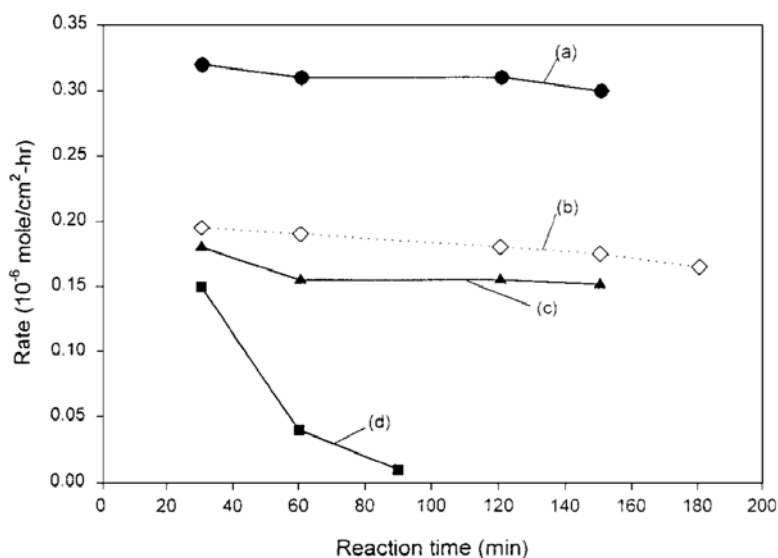


Fig. 35 : Influence de la concentration initiale sur la vitesse d'oxydation de la TEA : $[H_2O] = 6000$ ppm(v), $I_0 = 6$ mW/cm². (a) 5,0 ppm(v) de TEA ; (b) 10,0 ppm(v) de TEA ; (c) 16,3 ppm(v) de TEA et (d) 20,5 ppm(v) de TEA (Huang *et al*, 1999).

La désactivation du catalyseur durant les réactions peut être due à plusieurs raisons différentes incluant :

- Le « *frittage* » qui résulte en une perte de surface spécifique du matériau (dans le cas d'une réaction thermique) ;
- L' « *empoisonnement* » qui cause une perte de sites actifs à la surface ;
- L' « *encrassement* » qui change la surface du catalyseur en bloquant les pores.

Les résultats de plusieurs réactions de photodégradation initiées par TiO₂ suggèrent que la désactivation est probablement due aux produits intermédiaires (*empoisonnement*) qui restent adsorbés à la surface du catalyseur.

2. Amine secondaire : diéthylamine

Alberici *et al* (2001) ont étudié la dégradation photocatalytique de la diéthylamine en phase gazeuse. Plusieurs sous-produits ont été identifiés dans la phase gazeuse et dans l'extrait aqueux provenant du catalyseur. Durant la photo-oxydation de la diéthylamine, l'éthylacétamide, l'acétaldéhyde, la pyrazine et l'acide acétique ont été identifiés par GC/MS. Les ions ammoniums (NH_4^+) et nitrates (NO_3^-) ont été détectés par chromatographie ionique (IC) en phase aqueuse après lavage du photoréacteur. D'après la Fig. 37, un mécanisme non-exhaustif de dégradation photocatalytique de la diéthylamine est proposé par Alberici *et al* (2001).

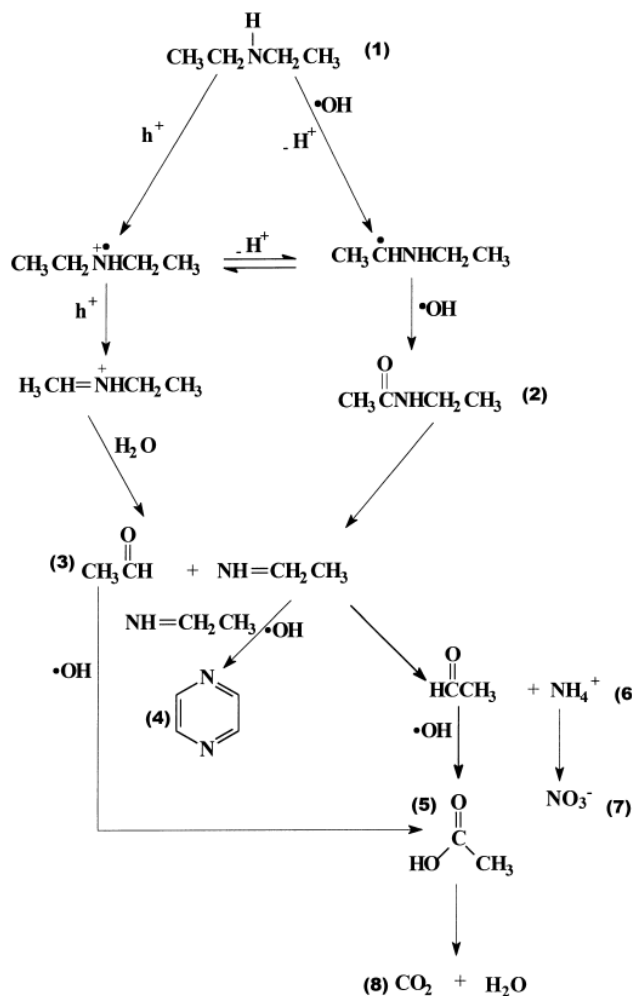


Fig. 37 : Mécanisme de dégradation photocatalytique de la diéthylamine : (1) diéthylamine, (2) éthylacétamide, (3) acétaldéhyde, (4) pyrazine, (5) acide acétique, (6) ammoniums et (7) nitrates (Alberici *et al*, 2001).

3. Amine tertiaire : triéthylamine

Huang *et al* (1999) ont utilisé l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la désorption programmée en température couplée à un spectromètre de masse (TPD-MS) pour étudier le mécanisme de désactivation lors de la photo-oxydation de la triéthylamine (TEA). Ils ont observé que les espèces comme R-COOH ou R-COOR restaient adsorbées à la surface du catalyseur après réaction. Des composés azotés, du type R-N-N=O, ont également été observés à la surface de TiO₂. Ils ont suggéré que l'accumulation de ces espèces à la surface et la consommation des groupements hydroxyles surfaciques étaient accompagnées d'une perte d'activité photocatalytique (désactivation).



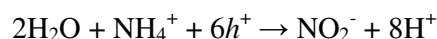
Dépendant de la nature du composé organique, la désactivation du catalyseur peut être réversible ou irréversible. Durant la dégradation photocatalytique de molécules munies d'hétéroatomes (sulfides et amines, par exemple), le catalyseur peut être désactivé par la formation de sous-produits de surface ayant une affinité plus importante avec TiO₂ que le réactif correspondant ou par des intermédiaires difficiles à décomposer. Puisque la désactivation du catalyseur a été attribuée à l'accumulation d'intermédiaires à la surface de TiO₂ ou à la diminution des radicaux hydroxyles (OH•) surfaciques, la réactivation implique l'oxydation des sous-produits qui bloquent les sites actifs du catalyseur. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour la régénération du catalyseur (Carp *et al*, 2004) :

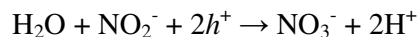
- Régénération thermique avec des températures suffisamment importantes pour dégrader les intermédiaires. De faibles températures peuvent entraîner la formation de dépôts carbonés. Une température entre 130–150°C n'est pas suffisante pour la dégradation des sous-produits de l'éthanol et pour les intermédiaires du toluène, l'optimum se situe au dessus de 420°C ;

- Régénération photocatalytique utilisant simultanément les UV et l'exposition à l'air humide ou l'air pur. La régénération photocatalytique peut être plus pratique que la régénération thermique, en particulier dans les systèmes de traitement d'air intérieur puisqu'elle opère à température ambiante. Cependant, puisque les intermédiaires de surface entraînant une perte d'activité sont présumés récalcitrants à la régénération photocatalytique, elle requiert des temps de régénération plus importants que la régénération thermique ;
- Circulation d'un débit d'air humide au dessus du catalyseur (composés azotés et soufrés) ;
- Purge à l'ozone (O₃) en présence de vapeur d'eau ;
- Lavage avec des solutions alcalines.

L'étude de la dégradation photocatalytique de molécules munies d'hétéroatomes (sulfides et amines) requiert une large panoplie de moyens analytiques pour l'identification des sous-produits de la réaction. Lors de l'oxydation photocatalytique des sulfides, après rinçage du catalyseur à l'eau distillée, la présence et la quantification de sulfates/sulfites provenant respectivement de H₂SO₄ et H₂SO₃ peuvent être mises en évidence par chromatographie ionique (IC). Le dioxyde de soufre gazeux (SO₂) peut être quantifié de trois manières différentes (INRS, 2006a) : (1) piégeage sur un filtre en cellulose imprégné de Na₂CO₃ où le SO₂ est recueilli sous forme de sulfites (SO₃²⁻) puis dosage des ions sulfites par IC avec détection conductimétrique, (2) analyseurs en continu à fluorescence UV ou à photométrie de flamme et (3) appareils équipés de tubes colorimétriques tels que Draeger.

Concernant les amines, durant l'illumination, l'atome d'azote « organique » est transformé en ions ammoniums (NH₄⁺) jouant le rôle de précurseur pour les nitrites (NO₂⁻) et les nitrates (NO₃⁻) :





Les ions nitrites sont souvent observés comme espèces éphémères. Les ions nitrates et ammoniums peuvent être aisément quantifiés par IC avec détection conductimétrique. L'éventuel dégagement de NO_x (NO et NO_2) peut être mis en évidence par l'une des méthodes suivantes ([INRS, 2006b](#)) :

- Prélèvement du monoxyde (NO) et du dioxyde (NO_2) d'azote sur un ensemble constitué de trois tubes en série : (1) le premier tube contenant du tamis moléculaire imprégné de triéthanolamine pour collecter NO_2 , (2) le second contenant un réactif oxydant pour convertir NO en NO_2 et (3) le troisième contenant également du tamis moléculaire imprégné de triéthanolamine pour collecter NO_2 résultant de cette oxydation. Les 1^{er} et 3^{ème} tubes sont désorbés séparément soit par la triéthanolamine et analysés (dosage des NO_2^-) par IC avec détection conductimétrique, soit par un mélange réactionnel conduisant à la formation d'un composé coloré dosé par spectrophotométrie d'absorption dans le visible. Les résultats du dosage effectué sur le 1^{er} tube permettent de connaître la concentration en NO_2 et ceux du 3^{ème} tube la concentration en NO dans l'air ;
- Analyseurs en continu à chimiluminescence ou par détection électrochimique pour laquelle de nombreux appareils commerciaux sont disponibles ;
- Appareils équipés de tubes réactifs colorimétriques tels que Draeger.

L'étude de l'oxydation photocatalytique de la triéthylamine (TEA) pourrait être poursuivie après modifications du réacteur annulaire (système de régénération thermique, maniabilité et résistance thermique d'un nouveau support photocatalytique...) et en disposant de nouveaux moyens analytiques appropriés (chromatographie ionique, tube colorimétriques...).

Annexe VI-1

Introduction aux cavités optiques

Nous présenterons rapidement les propriétés principales d'une cavité optique linéaire de type *Fabry-Perot*. Une cavité haute finesse est un résonateur linéaire stable composé généralement par deux miroirs sphériques identiques. L'onde peut interférer avec elle-même, de manière constructive ou destructive, en fonction de ses caractéristiques et des propriétés de la cavité. Pour former une cavité stable dans laquelle la lumière va osciller sans diverger, la géométrie de la cavité doit répondre au critère de stabilité suivant (Crunaire, 2005) :

$$0 < \left(1 - \frac{L}{R_C}\right)^2 < 1 \quad (71)$$

Où L représente la longueur de la cavité et R_C le rayon de courbure des miroirs. La cavité reste stable tant que sa longueur est inférieure à deux fois le rayon de courbure des miroirs ($L \leq 2R_C$).

La résolution d'une équation d'onde à l'intérieur d'une cavité mène à des solutions stables pour des longueurs d'onde spécifiques. A cause des conditions aux limites, seule la radiation ayant une fréquence égale à celle d'un mode de la cavité peut être couplée au résonateur. La lumière emprisonnée dans le résonateur peut ensuite être décrite comme la superposition de modes longitudinaux (ou fondamentaux) et transverses. Les fréquences de résonance sont données par la relation suivante (Mazurenka *et al*, 2005) :

$$\nu_r = \frac{c}{2L} \left[q + (m + n + 1) \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \arctan \frac{L - R_C}{L + R_C} \right) \right] \quad \text{avec } q, m \text{ et } n \text{ entiers} \quad (72)$$

Où q représente l'indice du mode longitudinal, m et n sont les indices des modes transverses. Un mode est représenté par le sigle TEM (transverse electromagnetic mode)

suivi des indices q , m et n où l'indice q est souvent omis pour simplifier (TEM_{qmn}). L'écart entre les fréquences de deux modes successifs TEM_{qmn} et $TEM_{qm(n+1)}$ ou $TEM_{q(m+1)n}$ est appelé intervalle spectral libre FSR (free spectral range). Celui-ci est inversement proportionnel à la longueur d'un aller et retour de la cavité optique, soit (Brown, 2003) :

$$FSR = \frac{c}{2L \cdot n \cdot \cos \theta} \quad (73)$$

Où L représente la longueur de la cavité optique, c la célérité de la lumière, n l'indice de réfraction du média et θ l'angle d'incidence ($\cos \theta = 1$ pour une incidence normale, cas le plus fréquent en CRDS). Pour optimiser au mieux les performances de la technique CRDS, il faut idéalement que seul le mode transverse fondamental de la cavité (TEM_{00}) soit excité. D'après la Fig. 38a, ceci assure au faisceau laser une propagation axiale gaussienne qui minimise les pertes. En revanche, selon la Fig. 38b, l'excitation des modes transverse aboutira à la mesure de temps de déclin différents à cause de l'inhomogénéité de la réflectivité de la surface des miroirs.

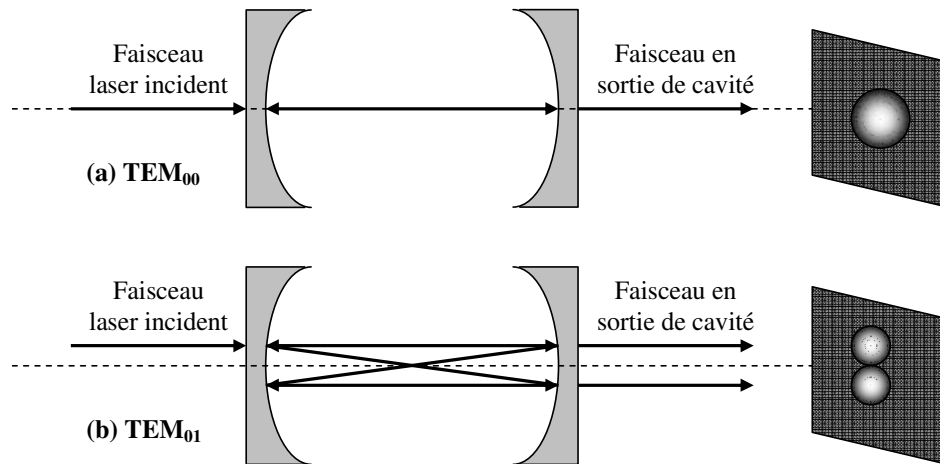


Fig. 38 : Vue schématique des modes transverse TEM_{00} (a) et TEM_{01} (b) d'une cavité optique. Les photos de droite représentent la distribution de l'intensité lumineuse du faisceau laser sortant de la cavité (Crunaire, 2005).

Annexe VI-2

Fonctionnement d'un spectromètre cw-CRDS

L'étroitesse de la raie laser associée à la largeur de l'intervalle spectral libre (FSR) de la cavité (~ 1 MHz contre 100 MHz) implique qu'un champ intracavité ne pourra se développer que si la fréquence laser et un des modes de la cavité sont en coïncidence pendant une durée suffisante. Deux techniques différentes peuvent être utilisées pour instaurer cette contrainte : (a) oscillation de l'un des modes de la cavité autour de l'émission laser (Romanini *et al*, 1997) ou (b) modulation de la fréquence du laser (Schulz and Simpson, 1998).

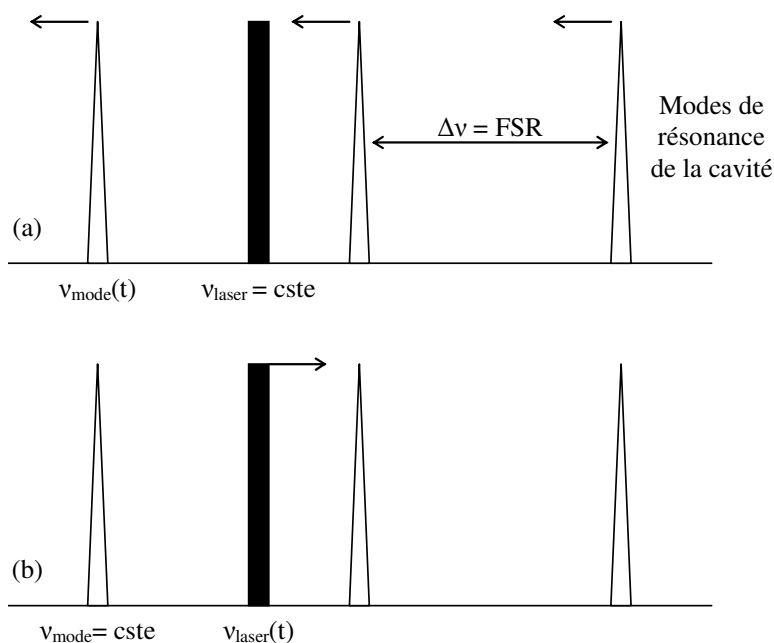


Fig. 39 : Représentation du peigne de modes de la cavité et de l'émission d'un laser continu. (a) balayage de la fréquence du mode et (b) balayage de la fréquence du laser (Crunaire, 2005).

Pour observer les premiers instants du signal de décroissance, il est nécessaire d'interrompre brutalement le faisceau incident dès que l'intensité de l'onde intracavité est suffisamment importante. La majorité des dispositifs de cw-CRDS fonctionnant dans les domaines du visible et de l'infrarouge, utilisent soit, un modulateur acousto-optique, soit un modulateur électro-optique. Lorsque le champ intracavité a atteint un niveau

prédéfini, une impulsion électrique déclenche le modulateur qui dévie le faisceau incident de l'entrée de la cavité très rapidement.

Le dispositif le plus développé en cw-CRDS est basé sur une injection périodique du laser dans la cavité optique (Romanini *et al*, 1997). Le principe de fonctionnement de ce type de dispositif est schématisé sur la Fig. 40. Une tension électrique de forme triangulaire ou sinusoïdale est appliquée sur le transducteur piézoélectrique (PZT). Ainsi, un des miroirs de la cavité optique effectue un mouvement de va et vient assurant des coïncidences périodiques entre la fréquence du laser et un mode de la cavité. Lors de l'apparition d'une telle résonance, la cavité peut alors se remplir. Dès que le champ intracavité atteint une valeur prédéfinie, un circuit d'interruption commande la déviation du faisceau incident, via le modulateur acousto-optique (MAO), avec un temps de réponse de l'ordre de la centaine de ns. La relaxation exponentielle peut alors être enregistrée. A la fin de l'enregistrement de l'évènement, le modulateur renvoie le faisceau dans sa position initiale jusqu'à la décroissance suivante.

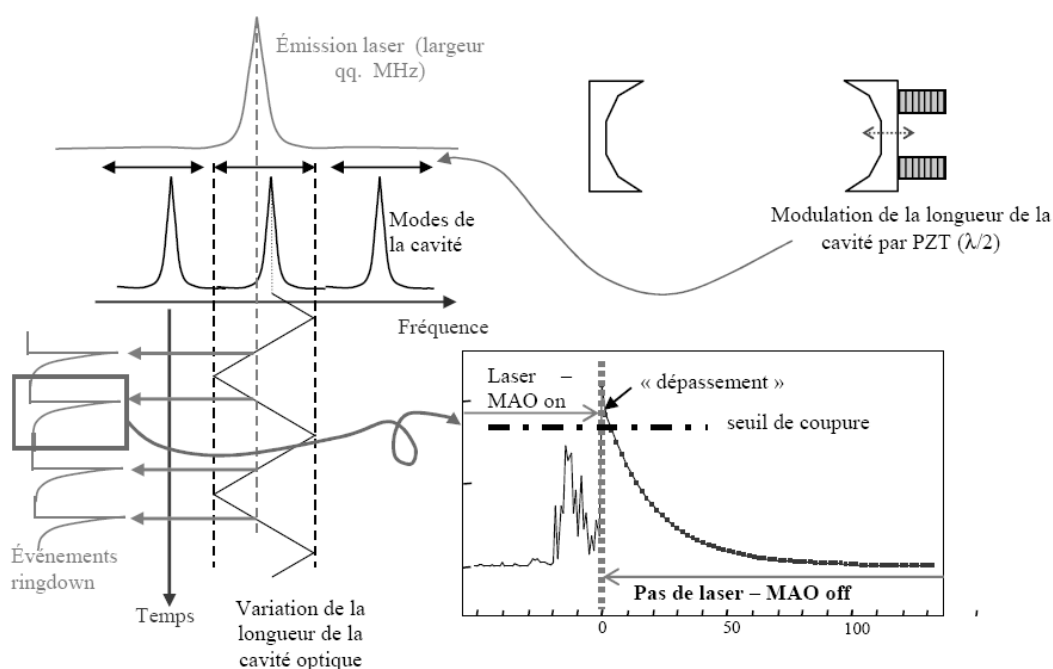


Fig. 40 : Schéma de principe de la cw-CRDS avec « injection par passage ». PZT : transducteur piézo-électrique, MAO : modulateur acousto-optique (Crunaire, 2005).

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Madame Chantal GUILLARD, Directeur de Recherche, IRCELYON, Villeurbanne

**Monsieur Didier ROBERT, Maître de Conférences, Université Paul Verlaine, IUT de Moselle-Est,
Saint-Avold**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur VINCENT Guillaume

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Procédé d'élimination de la pollution de l'air par traitement photocatalytique :
application aux COVs"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des Procédés et des Produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 20 août 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



Procédé d'élimination de la pollution de l'air par traitement photocatalytique : application aux COVs

RESUME

L'oxydation photocatalytique des Composés Organiques Volatils (COVs) apparaît comme un procédé très prometteur pour la réduction de la pollution atmosphérique. Ce travail avait pour objectif d'étudier l'oxydation photocatalytique de plusieurs COVs au sein d'un réacteur annulaire: méthyléthylcétone (MEK), acétone, 1-propanol ou encore triéthylamine (TEA). Dans une première partie, l'influence de plusieurs paramètres cinétiques tels que la concentration en polluant, l'intensité lumineuse, le temps de contact et le taux d'humidité a été étudiée. Un mécanisme de dégradation photocatalytique a été établi pour chaque polluant en fonction des sous-produits détectés par GC/MS. Dans une seconde partie, la diffusion de radicaux hydroxyles $\text{OH}\cdot$ dans la phase gazeuse, après activation photonique du TiO_2 , a été mise en évidence par Fluorescence Induite par Laser (LIF). Pour la première fois, ces radicaux $\text{OH}\cdot$ ont été détectés à des pressions proches des conditions atmosphériques. Dans ce cas, nous pouvons en conclure que la dégradation photocatalytique des COVs pourrait être partiellement due à une réaction en phase gazeuse entre les COVs et les radicaux $\text{OH}\cdot$.

Remediation process of air pollution using photocatalytic treatment: study of VOCs

SUMMARY

Photocatalytic oxidation of airborne contaminants appears to be a promising process for remediation of air polluted by Volatile Organic Compounds (VOCs). The aim of our study is the photocatalytic oxidation of several VOCs using an annular reactor: methylethylketone (MEK), acetone, 1-propanol and triethylamine (TEA). First, the influence of different kinetic parameters such as pollutant concentration, incident light irradiance, contact time and humidity has been studied. A mechanistic pathway has been indeed proposed for each pollutant according to the produced intermediates species detected by GC/MS. Second, the diffusion of hydroxyls radicals $\text{OH}\cdot$ in gas phase, after photonic activation of TiO_2 , has been highlighted using Laser-Induced Fluorescence (LIF). For the first time, $\text{OH}\cdot$ radicals have been detected at atmospheric pressures, close to the major photocatalytic oxidation conditions, leading to the assumption that the photocatalytic degradation of VOCs might be at least partially occurs between pollutants and $\text{OH}\cdot$ radicals in gas-phase.

Mots-clé : dioxyde de titane (TiO_2), Composés Organiques Volatils (COVs), dégradation photocatalytique, modèles cinétiques, sous-produits, radicaux hydroxyles, LIF, mécanismes réactionnels, réactions en phase gazeuse.