



HAL
open science

Étude de catalyseurs déposés pour réacteur photocatalytique de traitement des eaux

Catherine Dorion

► **To cite this version:**

Catherine Dorion. Étude de catalyseurs déposés pour réacteur photocatalytique de traitement des eaux. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1996. Français. NNT : 1996INPL147N . tel-01776341

HAL Id: tel-01776341

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776341v1>

Submitted on 24 Apr 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>

1360 015 + J 306 DORION, C.
Institut National Polytechnique de Lorraine

E.N.S.I.C. - NANCY

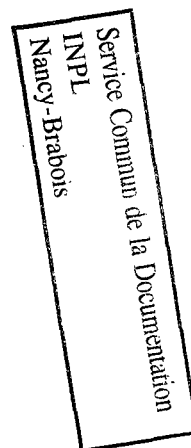
THESE

pour l'obtention du diplôme de
Docteur de L'I.N.P.L.

par

Catherine DORION

Ingénieur E.N.S.I.C.



**ETUDE DE CATALYSEURS SUPPORTES POUR
REACTEUR PHOTOCATALYTIQUE DE
TRAITEMENT DES EAUX**

Soutenu publiquement le 3 Décembre 1996 devant la Commission d'Examen :

Rapporteurs : M. Bernard POUYET
M. Detlef BAHNEMANN
Examineurs : M. Francis LUCK
M. Michel BOUCHY
M. Orfan ZAHRAA

A mon frère Marc

A toute ma famille

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a fait partie de ma vie pendant trois années, non seulement pendant le temps passé au laboratoire, mais également dans mes préoccupations quotidiennes. C'est pourquoi je tiens tout d'abord à remercier mon entourage, et en particulier mon mari Joël, pour m'avoir constamment soutenue et encouragée.

Je suis très reconnaissante à Jean-Claude ANDRE de m'avoir proposé ce sujet de recherche et accueillie au sein du GRAPP, dont il était le directeur.

Je tiens à exprimer ma plus profonde reconnaissance à mes directeurs de thèse, Michel BOUCHY et Orfan ZAHRAA. Ils ont su me laisser la liberté et l'initiative nécessaire à un travail de recherche, tout en étant constamment disponibles pour me guider et me conseiller. Grâce à eux, la préparation de ma thèse a été une expérience extrêmement passionnante et enrichissante.

Je remercie les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail, et particulièrement messieurs Bernard POUYET et Detlef BAHNEMANN, pour le temps passé et l'attention portée à l'examen de ce mémoire, et pour leur jugement en tant que rapporteurs.

Tout au long de ces années, j'ai été amenée à travailler en équipe avec les membres du GRAPP, qui m'ont apporté une collaboration très amicale et précieuse. Dans les laboratoires, secrétariats, et ateliers, j'ai également reçu aide, conseil et soutien de très nombreuses personnes auxquelles je tiens à témoigner mon amitié et ma reconnaissance.

SOMMAIRE

Résumé	p.1
CHAPITRE 1	
Introduction	p.2
I.1. Généralités	p.3
I.2. Les traitements photochimiques	p.4
I.2.1. Photolyse directe des polluants	p.4
I.2.2. Procédés d'oxydation utilisant les radicaux hydroxyles	p.5
1) Auto purification du milieu naturel induit par rayonnement solaire	p.6
2) Activation de l'ozone et/ou du peroxyde d'hydrogène	p.7
I.2.3. La photocatalyse hétérogène	p.8
1) Principe	p.8
2) Aspect photoélectrochimique	p.10
3) Mécanisme d'oxydation	p.13
4) Conclusion sur les procédés d'oxydation avancés (A.O.P)	p.14
I.3. Conception d'un réacteur photocatalytique	p.16
I.3.1. Analyse cinétique	p.17
1) Bilan sur les trous électroniques h^+	p.17
2) Bilan sur l'espèce OH°	p.18
3) Vitesse de disparition du polluant	p.18
I.3.2. Paramètres gouvernant l'efficacité du procédé	p.19
1) Facteurs thermodynamiques	p.19
2) Facteurs cinétiques	p.21
I.3.3. Conclusions préliminaires	p.24
I.4. Les différents réacteurs photocatalytiques : revue bibliographique	p.25
I.4.1. Les réacteurs avec catalyseur en suspension	p.25
1) Réacteur annulaire	p.25
2) Réacteur entouré de lampes	p.26
3) Installation de lagunage	p.26
4) Réacteur solaire avec concentration de la lumière (cuve parabolique)	p.27
5) Réacteur fermé	p.28
I.4.2. Réacteurs avec catalyseur déposé	p.28
1) Réacteur annulaire avec garnissage de fibres de verre	p.28
2) Réacteur annulaire garni d'un lit de bille de verres	p.29
3) Réacteur « spirale »	p.30
4) Réacteur à plateau	p.30
5) Réacteur à fibres optiques	p.31
I.4.3. Conclusion sur les travaux réalisés	p.32
I.5. But du présent travail	p.32

CHAPITRE 2

Méthodes expérimentales de préparation et de caractérisation de catalyseurs supportés de dioxyde de titane

.....	p.35
II.1. Position du problème	p.36
II.1.1. Conditions pour de bonnes propriétés photocatalytiques	p.36
II.1.2. Conditions pour une bonne adhérence	p.37
1) Théorie de l'adhésion mécanique	p.37
2) Théorie de l'adhésion électrostatique	p.37
3) Adhésion chimique	p.37
4) Adhésion par diffusion	p.38
II.1.3. Compromis entre adhérence et activité photocatalytique	p.39
II.2. Méthode de dépôt et choix du support	p.40
II.2.1. Oxydation directe d'un support en titane métal	p.40
1) Remarques générales	p.40
2) Oxydation thermique	p.41
3) Anodisation électrochimique	p.42
4) Conclusion sur les méthodes d'oxydation directe	p.43
II.2.2. Fixation de TiO ₂ commercial sur un support	p.44
1) Remarques générales. Choix du support	p.44
2) Méthodes de réalisation d'un catalyseur supporté à partir de TiO ₂ commercial	p.48
II.2.3. Méthode sol-gel	p.51
1) Principe	p.51
2) Description de la méthode	p.51
3) Intérêts de la méthode	p.54
II.3. Méthodes de caractérisation des catalyseurs supportés	p.55
II.3.1. Méthodes physiques	p.55
1) Rayons X	p.55
2) Microscopie électronique et optique	p.55
3) Profilomètre	p.56
4) Spectrophotomètre avec sphère intégratrice	p.62
II.3.2. Tests photocatalytiques	p.64
1) Le réacteur, la source lumineuse	p.64
2) Choix d'un polluant ou molécule modèle	p.65
3) Exploitation des tests photocatalytiques	p.65
II.3.3. Tests d'adhérence	p.66
1) Attaque du catalyseur	p.66
2) Mesure des effets de l'attaque	p.69
II.4. Conclusion - Plan des expérimentations	p.70
Annexes Chapitre II	p.71
Annexe 1 : Dispositif expérimental	p.72
Annexe 2 : Caractéristiques de la lampe	p.73
Annexe 3 : Composition du verre et du Pyrex	p.74

CHAPITRE 3

Caractérisation des catalyseurs supportés de dioxyde de titane

p.75

III.1. Préparation du catalyseur - Mode opératoire	p.76
III.1.1. Méthode sol-gel	p.76
1) Composition des gels	p.76
2) Mode opératoire	p.77
III.1.2. Dépôt de TiO ₂ commercial	p.78
1) Par contact	p.78
2) Dépôt par contact avec traitement préalable du support (HF + NaOH) ...	p.80
III.2. Observations - Mesures physiques	p.81
III.2.1. Nature du dépôt	p.81
1) Le Degussa P25	p.81
2) Les dépôts sol-gel	p.81
III.2.2 Aspect - Texture - Taux de recouvrement du support par les dépôts - Microscopie électronique et optique	p.82
III.2.3. Profilométrie	p.84
1) Principe des calculs	p.84
2) Reproductibilité des mesures de rugosité	p.84
3) Protocole expérimental : constitution des fichiers « profil »	p.89
4) Résultats de l'étude des fichiers « profils »	p.90
5) Conclusions sur l'étude des fichiers « profil »	p.95
6) Estimation du taux de recouvrement à partir des fichiers « réflexion » ..	p.96
III.3. Tests d'adhérence	p.98
III.3.1. Attaque par un jet d'eau	p.98
1) Principe de l'attaque et ordre de grandeur des forces exercées	p.98
2) Analyse des effets de l'attaque	p.99
3) Répartition des effets de l'attaque et position de la zone d'analyse	p.101
4) Résultats	p.102
III.3.2. »Scotch-tests «	p.105
1) Principe	p.105
2) Résultats	p.105
3) Conclusion	p.109
III.4. Conclusions sur les caractérisations physiques des catalyseurs supportés	p.110
Annexes Chapitre III	p.112
Annexe 1 : Masses de catalyseurs déposées	p.113
Annexe 2 : Observation des catalyseurs supportés par microscopie	p.116
Annexe 3 : Reproductibilité des analyses de profilométrie	p.119
Annexe 4 : Images des fichiers profil	p.120
Annexe 5 : Images des fichiers réflexion	p.128
Annexe 6 : Taux de recouvrement des catalyseurs supportés	p.134
Annexe 7 : Force exercée sur une plaque plane par un écoulement	p.135
Annexe 8 : Profils de coupe des catalyseurs supportés	p.139
Annexe 9 : Courbes forces-déplacement associés aux scotch-tests	p.141
Annexe 10 : Images des fichiers profil avant et après scotch-tests	p.142
Annexe 11 : Images des fichiers profil avant et après scotch-tests	p.145

CHAPITRE 4

Absorption de la lumière et dégradation photocatalytique	p.148
IV.1. Mesures d'absorption de la lumière	p.149
IV.1.1. Principe des mesures	p.149
IV.1.2. Résultats	p.151
1) Echantillon de verre lisse sans dépôt	p.151
2) Echantillons de gel n°1 sur verre lisse	p.153
3) Echantillons de gel n°2 sur verre lisse	p.156
4) Echantillons de Degussa P25	p.159
5) Dépôts de Degussa P25 sur différents supports	p.160
IV.1.3. Relation entre l'intensité lumineuse absorbée et la masse de catalyseur déposée	p.161
1) Irradiation dans l'épaisseur d'un dépôt	p.162
2) Efficacité de l'absorption lumineuse	p.164
IV.2. Tests photocatalytiques	p.165
IV.2.1. Dispositif expérimental	p.165
1) Caractéristiques du réacteur	p.165
2) Déroulement des expériences et conditions d'analyse	p.165
IV.2.2. Expériences préliminaires	p.166
1) Reproductibilité des analyses	p.166
2) Manipulations à blanc	p.166
3) Influence du débit de recirculation	p.167
4) Cinétiques expérimentales d'adsorption et de photodégradation - comparaison entre phénol et acide salicylique	p.171
5) Relation entre cinétique apparente et cinétique réelle	p.172
6) Estimation du flux lumineux envoyé sur les plaques de catalyseur	p.173
7) Conclusions sur les expériences préliminaires	p.174
IV.2.3. Résultats des tests photocatalytiques	p.175
1) Evolution de la concentration en polluant au cours du temps	p.175
2) Interprétation de l'ordre des réactions de photocatalyse	p.179
3) Comparaison entre le réacteur à lit fixe et le réacteur à lit en suspension (réacteur « slurry »)	p.181
IV.3. Evaluation de l'efficacité catalytique des dépôts	p.184
IV.3.1. Evolution de la vitesse de dégradation catalytique avec la masse de catalyseur déposée	p.184
IV.3.2. Accessibilité des dépôts	p.185
1) Accessibilité à la lumière	p.185
2) Accessibilité au polluant	p.185
IV.3.3. Limitations par le transfert de masse interne	p.187
1) Interprétation du transfert de masse par un modèle à 1 site	p.187
2) Interprétation du transfert de masse par un modèle à 2 sites	p.194
IV.3.4. Conclusion - Activité des sites catalytiques	p.198
1) Rendement quantique des catalyseurs	p.198
2) Nombre de rotations des catalyseurs	p.199
3) Rôle du transfert de masse sur les performances des catalyseurs	p.200

Annexes Chapitre IV	p. 201
Annexe 1 : Spectres de réflexion, transmission et absorption	p. 202
Annexe 2 : Pourcentage d'absorption à 365 nm	p. 212
Annexe 3 : Evolution de l'absorption de la lumière avec la masse de catalyseur déposée	p. 214
Annexe 4 : Cinétique de dégradation photocatalytique du phénol	p. 215
Annexe 5 : Relation entre cinétique apparente et cinétique réelle	p. 216
Annexe 6 : Linéarisation de la cinétique d'adsorption	p. 221
Annexe 7 : Vitesse d'adsorption et de photodégradation	p. 223
Annexe 8 : Comparaison des vitesses d'adsorption et de photodégradation	p. 226
 Conclusions et perspectives	 p. 227
 Bibliographie	 p. 231
 Abstract	 p. 238

RESUME

L'objet du travail a été de réaliser et de tester des catalyseurs de dioxyde de titane (TiO_2) déposés destinés à être mis en oeuvre dans un réacteur de traitement des eaux par dégradation photocatalytique.

Deux types de dépôts ont été envisagés : d'une part un dépôt "direct" par simple contact d'une suspension de TiO_2 commercial, et d'autre part un dépôt avec précurseur, par calcination d'un gel de TiO_2 obtenu par hydrolyse acide du tétraisopropoxyde de titane. Deux variétés de ce dernier type de dépôt, "fin" et "grossier" ont été réalisées. Différentes épaisseurs ont été obtenues par des dépôts successifs.

Les dépôts ont été caractérisés par microscopies optique et électronique, profilométrie optique et aire spécifique. La présence d'anatase dans les dépôts par précurseur a été confirmée. Le dépôt "grossier" est peu uniforme du fait d'une contraction au séchage. Le dépôt "fin" et le dépôt "direct" sont plus uniformes. L'absorption de la lumière par les dépôts a été réalisée avec une sphère intégratrice. Un pouvoir absorbant moins élevé des dépôts par précurseur est attribué à l'état de cristallinité.

Les propriétés photocatalytiques des dépôts ont été testées grâce à un réacteur original, l'acide salicylique étant choisi comme modèle de polluant. Avant chaque dégradation photocatalytique, l'adsorption a été étudiée dans l'obscurité. Si des vitesses de dégradation semblables ont été atteintes avec les différents dépôts, ceux par précurseur nécessitent une plus grande épaisseur. La comparaison avec la cinétique d'adsorption indique que le dépôt "direct" est sujet à une limitation cinétique par le transport interne. La tenue des dépôts a été estimée par un montage original soumettant le dépôt à un jet d'eau et par la résistance à l'arrachement d'adhésif. Les dépôts par précurseur présentent une meilleure adhérence que le dépôt direct. En conclusion, les avantages des deux types de dépôt sont partagés et un choix entre ces deux méthodes dépendra des possibilités d'améliorations des propriétés déficientes.

CHAPITRE I

Introduction

CHAPITRE I : INTRODUCTION

I.1. GENERALITES

Le traitement des eaux est aujourd'hui une préoccupation majeure. La pollution liée aux activités humaines a entraîné une contamination de plus en plus importante des nappes phréatiques par une grande variété de composés organiques.

Ces substances peuvent provenir du rejet d'eaux usées industrielles (raffineries de pétrole, industrie pharmaceutique ou de chimie fine, fabrication et transformation du charbon, industrie textile, industrie des bois et papiers...), ou bien de la consommation de combustible pour le chauffage et le transport, de détergents, d'aérosols, de pesticides et de fertilisants entraînés par le ruissellement des eaux pluviales.

Les plus anciennes voies de traitement des eaux sont basées sur des méthodes physiques de transfert de masse (décantation, filtration, adsorption des polluants sur du charbon actif), mais ne résolvent pas le problème de la destruction finale des polluants. Une fois séparés des eaux, les composés sont généralement brûlés. Ces procédés sont bien maîtrisés mais coûtent cher en combustible.

Le traitement biologique est également très employé mais il ne convient que pour les composés biodégradables. La digestion des produits organiques par des micro-organismes entraîne la production de dioxyde de carbone et de méthane, accompagnée d'un accroissement de la population micro-organique. Il existe cependant des polluants qui sont toxiques pour la population microbienne, en particulier les pesticides et bactéricides, et qui ne peuvent être éliminés par cette voie.

Les méthodes les plus courantes sont les traitements chimiques qui impliquent l'ajout d'agents oxydants en quantités stoechiométriques. Ces méthodes présentent plusieurs inconvénients. Elles requièrent des quantités considérables d'agent oxydant (problème de coût élevé) et conduisent parfois à la formation de produits intermédiaires indésirables car toxiques. De plus, certains produits résistent à ce type de traitement chimique (certains hydrocarbures halogénés par exemple).

Il existe donc un réel besoin de développer de nouveaux procédés permettant d'éliminer une grande variété de polluants organiques de l'eau, d'éviter les intermédiaires indésirables en obtenant si possible une minéralisation totale des polluants, et opérant avec des coûts réduits.

Dans cette perspective, les traitements photochimiques offrent une alternative intéressante. Ils utilisent les radiations lumineuses comme source d'énergie capable d'amorcer des réactions chimiques qui attaquent et détruisent les polluants.

I. 2. LES TRAITEMENTS PHOTOCHEMISTIQUES

I.2.1. Photolyse directe des polluants.

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

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

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

La valeur de l'énergie transportée par un quantum de radiation est donné par la relation de Planck :

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s : constante de Planck

$c = 2,988 \cdot 10^8$ m.s⁻¹ : vitesse de la lumière

λ : longueur d'onde de la radiation (m)

L'absorption d'un quantum d'énergie ne peut exciter qu'une seule molécule. Le rendement quantique Φ d'une réaction photochimique est défini comme le rapport entre le nombre de molécules qui réagissent et le nombre de photons absorbés par le système en un temps donné.

$$\Phi = \frac{M}{N_a}$$

M : nombre de moles réagissant par unité de temps

N_a : nombre de moles de photons absorbés par unité de temps

$\Phi = 1$: chaque photon absorbé produit une transformation chimique

$\Phi \leq 1$: d'autres processus de désactivation entrent en compétition avec la transformation chimique

$\Phi \geq 1$: réaction en chaîne à partir d'un produit de la transformation chimique.

Le domaine de longueur d'onde utilisé se situe généralement entre 200 et 700 nm (UV et visible). Les radiations dans le proche infrarouge sont trop peu énergétiques pour amorcer des réactions chimiques et les radiations de longueur d'onde inférieures à 200 nm sont difficiles à employer d'un point de vue technique.

La photolyse directe des molécules nécessite une absorption efficace de la lumière, ce qui est difficile à obtenir dans certaines conditions, par exemple pour des polluants qui absorbent faiblement la lumière ou ne sont présents qu'en faible concentration. Suivant la loi de Beer-Lambert, l'intensité lumineuse absorbée par une solution de concentration c , sur le chemin optique l est donné par :

$$\log\left(\frac{I}{I_a}\right) = \epsilon cl$$

I : intensité lumineuse incidente ($\text{Einstein}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) à la longueur d'onde λ

I_a : intensité lumineuse absorbée à la longueur d'onde λ

ϵ : coefficient d'extinction molaire de la solution à la longueur d'onde λ

l : chemin optique de la lumière (cm)

c : concentration de la solution ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)

I.2.2. Procédés d'oxydation utilisant les radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle OH° est un oxydant très puissant capable d'attaquer de très nombreux polluants organiques. Contrairement aux autres agents oxydants, il conduit à des attaques moins sélectives sur les composés organiques, ce qui permet d'atteindre une minéralisation totale du carbone organique en CO_2 .

Les radicaux OH° ont d'abord été produits par une méthode chimique à l'aide du réactif de Fenton, qui est un mélange d'eau oxygénée et de sels ferreux.

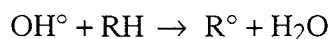


Ces radicaux sont également produits par photolyse ou photosensibilisation de certaines substances dans l'air ou dans l'eau. La production de OH° peut avoir lieu spontanément dans le

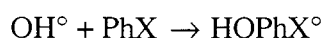
milieu naturel grâce au rayonnement solaire, ou bien être provoquée à des fins de dépollution par des méthodes appelées **procédés d'oxydation avancés** ou AOP.

L'action des radicaux OH° sur les molécules peut être divisé en trois types d'attaques :

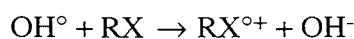
abstraction d'un hydrogène :



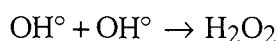
addition électrophile :



transfert électronique :



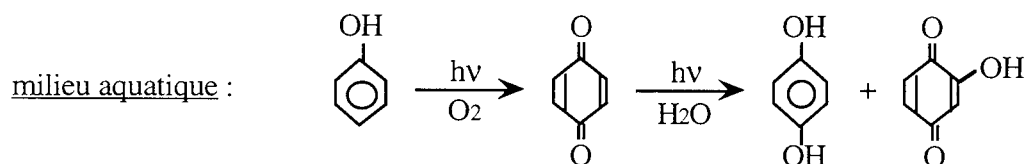
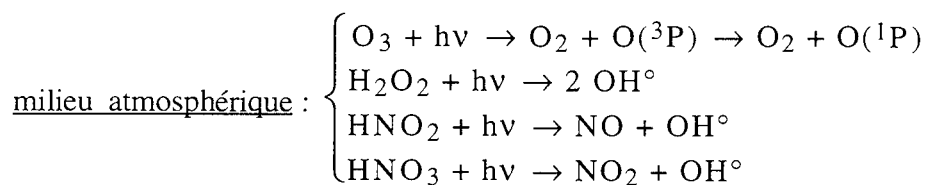
Les OH° peuvent également être consommés par la réaction de recombinaison :



1). Auto purification du milieu naturel induit par le rayonnement solaire.

De nombreuses réactions photochimiques induites par le rayonnement solaire se produisent spontanément dans la nature, tant dans l'atmosphère que dans les milieux aquatiques, et contribuent de manière significative à l'auto purification du milieu naturel. (3)

Ces réactions peuvent être des réactions de **photolyse directe** :



Lorsque les polluants n'absorbent pas la lumière solaire, leur photodégradation peut être **sensibilisée ou induite par l'excitation d'autres espèces** :

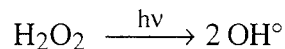
- les ions nitrates ou nitrites.
- les substances humiques
- les oxydes minéraux hydratés

Ces procédés contribuent largement à l'épuration naturelle des eaux, en particulier dans les lagons.

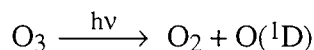
2). Activation de l'ozone et/ou du peroxyde d'hydrogène.

La photolyse dans l'ultra violet de H_2O_2 et O_3 entraîne la formation de radicaux hydroxyles OH° . (1)

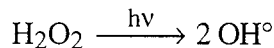
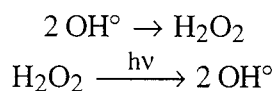
La photolyse de H_2O_2 en solution à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm provoque une coupure homolytique de la liaison O-O :



L'ozone en phase gazeuse et en solution absorbe les radiations UV en particulier à 254 nm (lampe à vapeur de mercure). Un mécanisme en deux étapes a été proposé pour la production de radicaux OH, avec formation d'un oxygène singulier qui réagit avec l'eau.



Cependant, il a été observé que la photolyse de O_3 dissous dans l'eau conduit, par recombinaison des radicaux, à la formation de H_2O_2 qui elle même peut se décomposer photochimiquement. Le schéma réactionnel complet a été établi (2)



On peut également utiliser une combinaison $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Ces méthodes d'activation sont efficaces mais coûteuses car elles réclament une grande quantité de réactifs.

En effet, il faut beaucoup d'ozone ou de peroxyde d'hydrogène pour assurer une bonne absorption de la lumière, mais peu de ces molécules sont effectivement efficaces pour former des OH° (le rendement quantique est faible). On trouve donc des reliquats importants de ces substances dans les eaux traitées.

I.2.3. La photocatalyse hétérogène.

La photocatalyse hétérogène fait partie des procédés d'oxydation avancés puisqu'elle permet d'oxyder de façon non sélective et jusqu'à une minéralisation totale un grand nombre de polluants organiques et qu'elle fait intervenir l'entité radicalaire OH° . Nous traiterons cette méthode de façon plus détaillée car elle fait l'objet de la présente étude.

1) Principe

Le principe du traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène est l'excitation par la lumière d'un semi-conducteur sous forme de particules solides mises en contact avec l'eau à traiter.

Lorsqu'un photon d'énergie au moins égale à l'écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction est absorbé par le semi-conducteur, un électron (e^-) peut passer de la bande de valence à la bande de conduction. Cet électron libre constitue un site réducteur et libère un site oxydant (trou électronique h^+), dans la bande de valence.

La paire e^-/h^+ générée par excitation lumineuse peut se recombiner pour donner de la chaleur ou bien être captée par des espèces présentes à la surface du catalyseur.

Les trous électroniques h^+ peuvent par exemple recevoir un électron provenant d'une molécule de polluant ou d'eau adsorbée à la surface du semi-conducteur. Dans le cas d'une molécule d'eau ou d'un groupe OH^\cdot , il se forme l'entité radicalaire OH° , la même que par photolyse de O_3 ou H_2O_2 . On produit donc ici l'espèce OH° sans introduire de réactifs dans l'eau à traiter.

De même, l'électron délocalisé peut être capté par une molécule d'oxygène adsorbée pour donner l'anion superoxyde O_2^- , qui peut conduire à la formation de radical hydroperoxyde, puis de peroxyde d'hydrogène, et enfin du radical hydroxyle.

Que ce soit par transfert électronique direct ou par l'intermédiaire du radical OH° , l'irradiation d'un semi-conducteur en milieu aqueux et en présence d'oxygène peut donc amorcer des réactions d'oxydation des polluants.

Les phénomènes qui se produisent au niveau d'un cristal élémentaire de catalyseur soumis à radiation lumineuse peuvent être représentés symboliquement par le schéma de la figure I.1.

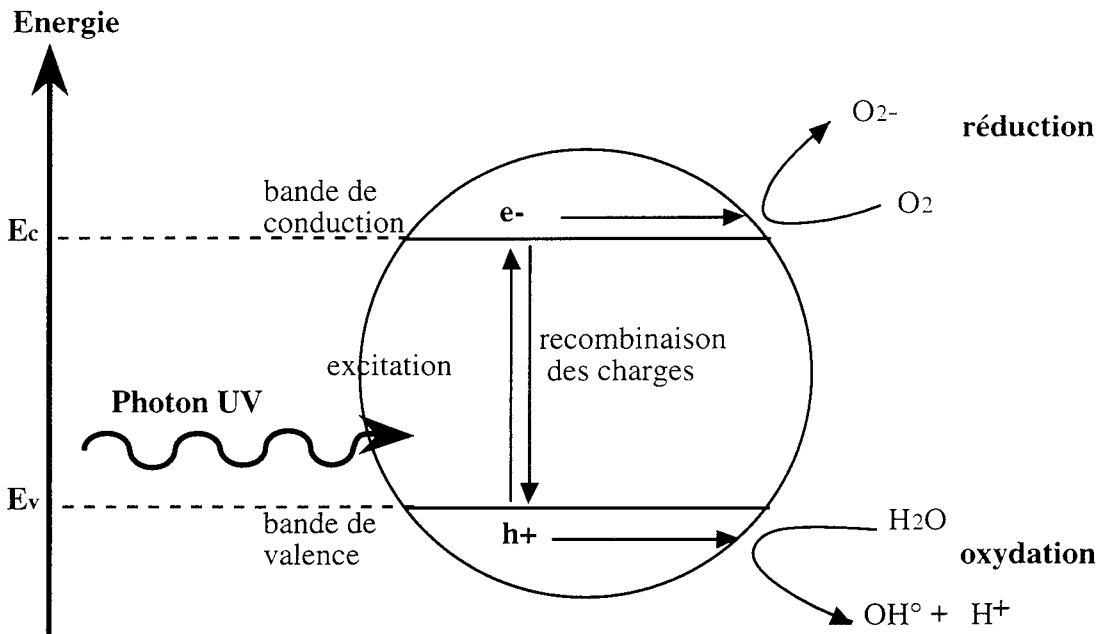


Fig. I.1. : phénomènes d'oxydo-réduction induits par excitation lumineuse à la surface d'un semi-conducteur en milieu aqueux

La condition préliminaire de toute réaction de photocatalyse hétérogène est l'adsorption à la surface du semi-conducteur de substances capables de capter les e^- et h^+ photogénérés afin d'éviter leur recombinaison.

Depuis environ quinze ans, la chimie de l'environnement s'est penchée sur la photocatalyse à des fins de dégradation des contaminants organiques de l'eau. Il existe une abondante littérature décrivant des études réalisées sur une grande variété de composés et l'efficacité de la photocatalyse a été démontrée pour toute une série de polluants.

La plupart des études ont été réalisées en utilisant comme catalyseur ZnO et TiO_2 en suspension dans l'eau à traiter. Ces semi-conducteurs absorbent bien la lumière UV et ne subissent pas de photocorrosion. Cependant, ZnO est dissout dans les solutions alcalines ou acides, ce qui le rend impossible à utiliser dans de nombreux cas pratiques. CdS et GaP absorbent une plus large partie du spectre solaire mais sont dégradés au cours de cycles catalytiques répétés.

C'est pourquoi le choix du catalyseur se porte généralement sur le dioxyde de titane, du fait de sa forte activité photocatalytique, de sa stabilité dans les conditions d'expérimentation et de son coût modéré. L'inconvénient du TiO_2 est sa largeur de bande interdite (3,2 eV), qui implique une excitation lumineuse par des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, ce qui ne représente qu'une faible partie (5%) du spectre solaire. La conception de réacteurs solaires nécessite donc la mise au point de catalyseurs absorbant au delà de 400 nm, par exemple des oxydes mixtes Ti-Fe. (4)

2) Aspect photoélectrochimique.

Les phénomènes photoélectrochimiques se produisant au niveau d'une particule de semi-conducteur soumise à un rayonnement ultraviolet et en contact avec un électrolyte (ici l'eau à traiter) sont complexes. La particule de TiO_2 se comporte alors comme une cellule électrochimique court-circuitée puisqu'elle est le siège à la fois de réactions anodiques (capture des h^+ en surface par un donneur d' e^- adsorbé) et anodique (capture des e^- de surface par un accepteur adsorbé).

Les e^- et les h^+ photogénérés se trouvent à un certain niveau d'énergie (respectivement $E \geq E_c$, limite inférieure de la bande de conduction et $E \leq E_v$, limite supérieure de la bande de valence), et leur réactivité vis à vis d'un électrolyte peut être exprimée en termes de potentiels d'oxydo-réduction.

Le potentiel redox est une mesure de l'affinité électronique d'un système redox. Plus il est positif et plus cette affinité est forte, donc plus le système aura tendance à capter des e^- et plus il aura de difficultés à en céder : c'est un système oxydant. Lorsqu'un système possède des électrons à un niveau d'énergie élevé, il aura tendance à les céder vers des niveaux plus bas et aura donc une affinité électronique faible, voire négative : c'est un système réducteur. Lorsqu'on illumine TiO_2 , des électrons au niveau énergétique E_c et des trous électroniques au niveau E_v sont générés en quantités égales. Ces charges se déplacent aléatoirement dans le cristal sous l'effet de l'agitation thermique et certaines d'entre elles atteignent la surface.

Dans l'électrolyte, on trouve des accepteurs d'électrons (A) et des donneurs (D). Les concentrations de ces espèces en solution déterminent le potentiel redox au sein de l'électrolyte et les quantités de A et D adsorbées en surface du catalyseur déterminent respectivement les vitesses des processus cathodiques (transfert d'un électron de la bande de conduction de TiO_2 vers A_{ads}) et anodique (transfert d'un électron de D_{ads} vers un trou électronique de la bande de valence de TiO_2).

Par exemple, si D est l'espèce la plus abondante, la vitesse initiale de consommation des h^+ sera supérieure à la vitesse initiale de consommation des e^- en surface. Dans une zone proche de la surface, la neutralité électrique du cristal ne sera plus établie. La diffusion des h^+ vers cette zone sera accélérée mais globalement, après établissement du régime permanent, on voit apparaître une zone chargée négativement au voisinage de la surface

Si on assimile la particule à une sphère de rayon r_0 , on a :

$0 \leq r \leq r_0 - \epsilon$: charge nulle

$r_0 - \epsilon \leq r \leq r_0$: charge $\rho < 0$

ϵ : épaisseur de la zone chargée

Qualitativement, on conçoit que la présence d'électrons excédentaires au voisinage de la surface va agir comme une barrière répulsive pour les électrons du donneur D_{ads} , et donc entraîner une diminution de la vitesse de consommation de trous électroniques h^+ . Les vitesses de consommation de h^+ et e^- tendent donc à s'équilibrer.

On peut également raisonner en termes de niveau d'énergie ou potentiel chimique des électrons. Suivant la loi de Poisson, le potentiel chimique ou niveau d'énergie des électrons va être modifié dans cette zone chargée.

$$\nabla^2 V = \frac{-\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} \geq 0$$

V représente l'énergie nécessaire pour amener une charge positive depuis l'infini jusqu'au point considéré (rayon r). du cristal, exprimé en joule/coulomb, donc volts.

ϵ_r , ϵ_0 : respectivement permittivité relative du milieu (sans dimension) et permittivité dans le vide (Farad.m^{-1})

Comme l'épaisseur de la zone chargée est faible par rapport au rayon de la particule, on se ramène à une géométrie plane à une dimension et l'équation de Poisson devient :

$$\frac{d^2 V}{dr^2} = \frac{-\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} \geq 0$$

or, $\frac{dV}{dr} = 0$ pour $r \leq r_0 - \epsilon$. On aura donc $\frac{dV}{dr} > 0$ dans la zone chargée.

Les niveaux d'énergie électronique E_c et E_v vont donc augmenter dans cette zone proche de la surface. On aura donc une incurvation des bandes d'énergie au niveau de la surface .

L'augmentation de E_c va faciliter le transfert d'électrons depuis la bande de conduction de TiO_2 vers l'accepteur A. En revanche, l'augmentation de l'énergie E_v du niveau accepteur de TiO_2 va rendre plus difficile le transfert des électrons du donneur D vers les trous électroniques de la bande de valence (cf. fig. I.2). Les vitesses de consommation de h^+ et e^- vont donc s'équilibrer lorsqu'on a incurvation des bandes d'énergie.

On peut également dire que ce phénomène correspond à un équilibre entre le potentiel chimique de la solution (défini par les couples A^-/A et D/D^+) et le potentiel chimique des électrons du cristal que l'on peut définir, à l'aide de la thermodynamique statistique et de la statistique de Fermi, comme le niveau de Fermi E_f du semi-conducteur, avec comme référence E_c , niveau le plus bas de la bande de conduction.

$$E_f = E_c + kT \ln \frac{n}{N_c}$$

n : nombre d'électrons délocalisés dans la bande de valence

N_c : dégénérescence de la bande de conduction ou nombre d'états énergétiques possibles dans la bande de conduction

k : constante de Boltzmann

T : température en Kelvin

A ce potentiel chimique est associé le potentiel redox du couple (TiO_2^*/h^+) , ou TiO_2^* représente le semi-conducteur excité par la lumière :

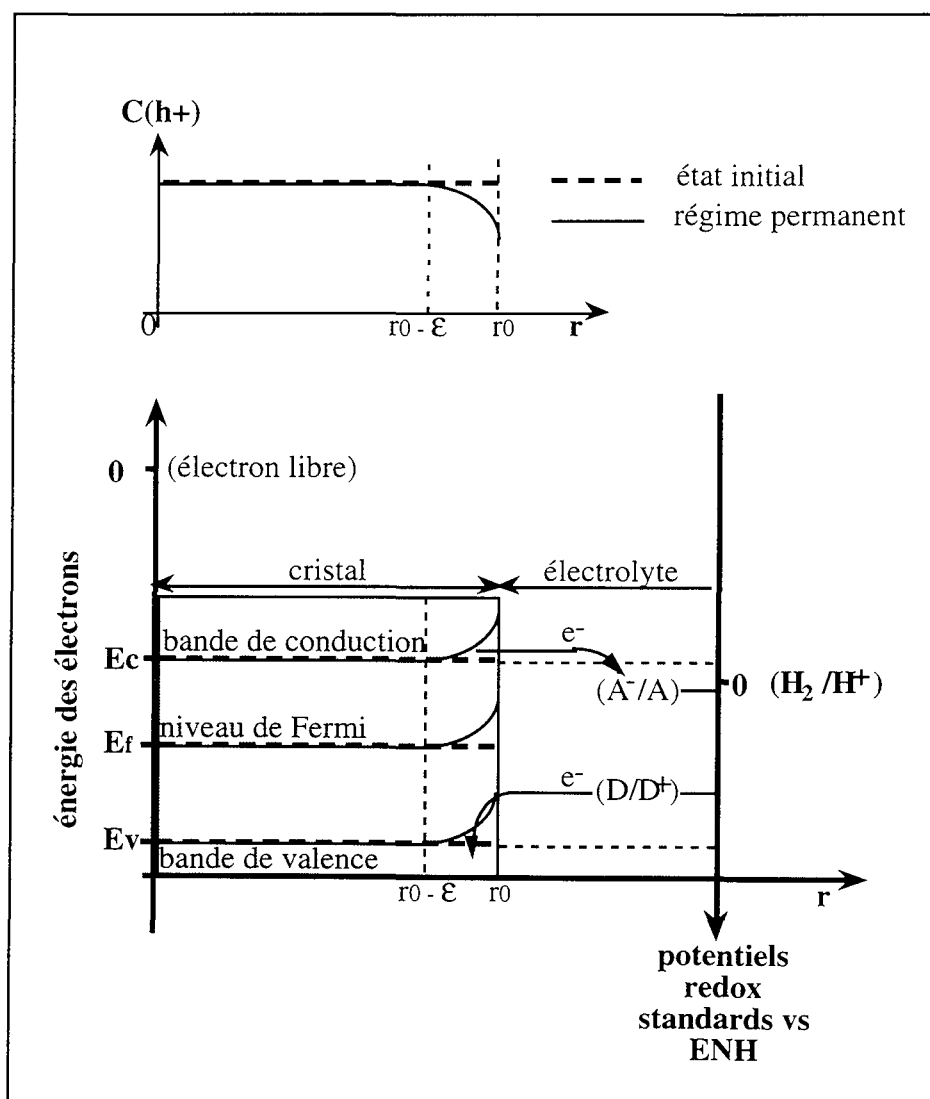
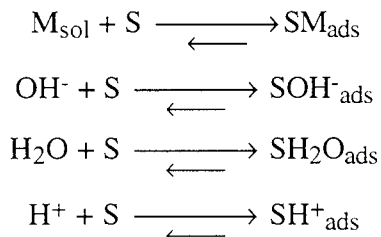


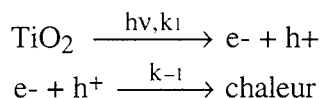
fig. I.2 : phénomènes photoélectrochimiques se produisant à l'interface entre un semi-conducteur illuminé et un électrolyte

3) Mécanismes d'oxydation

Avant illumination, il s'établit un équilibre entre les différentes espèces présentes en solution et la surface du catalyseur (S)



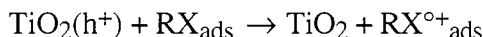
L'excitation lumineuse du semi-conducteur produit les paires h^+/e^- :



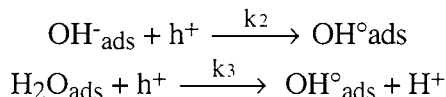
Si les charges photogénérées diffusent jusqu'à la surface sans recombinaison, elles sont ensuite captées par les espèces adsorbées.

Le radical hydroxyle est généralement considéré comme l'espèce active amorçant les réactions d'oxydation, bien qu'on puisse également envisager la possibilité d'un transfert direct d'un électron d'une molécule de polluant adsorbée vers un trou électronique.

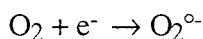
Transfert électronique direct entre une molécule de polluant adsorbée et un trou électronique :



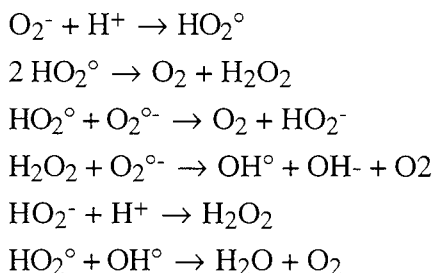
Capture des trous électroniques :



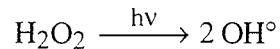
capture des électrons par l'oxygène dissous :



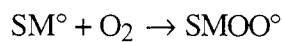
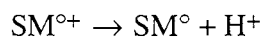
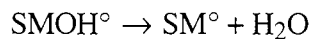
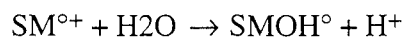
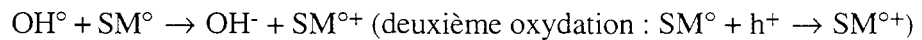
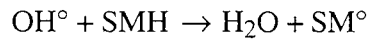
La présence de protons H^+ peut également favoriser la formation de radicaux hydroxyles à partir de l'anion superoxyde formé par capture des électrons :



Si on éclaire avec une source lumineuse émettant à des longueurs d'ondes absorbées par le peroxyde d'hydrogène, celui-ci peut également se décomposer pour donner OH° :



Les radicaux OH° générés peuvent ensuite attaquer les molécules de polluants organiques et induire des réactions d'oxydation., par hydroxylation ou abstraction d'un hydrogène.



Le mécanisme d'attaque des radicaux hydroxyles peut être une réaction entre un radical adsorbé ou libre et une molécule de polluant adsorbée ou en solution.

réaction entre espèces adsorbées :



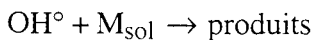
réaction entre un radical libre OH° et une molécule adsorbée :



réaction entre un radical adsorbée OH° et une molécule en solution :



réaction entre un radical libre OH° et une molécule en solution :



4) Conclusion sur les procédés d'oxydation avancés (A.O.P.)

Les procédés d'oxydation avancés utilisant le radical hydroxyle OH° comme agent oxydant semblent constituer une voie prometteuse pour la dépollution de l'air et de l'eau, car ils permettent de décomposer totalement et de manière non sélective une grande variété de polluants organiques pour aboutir à une minéralisation complète en CO_2 et H_2O .

Ces procédés s'inspirent de phénomènes naturels d'auto-purification du milieu aquatique et de l'atmosphère, où des radicaux OH° sont spontanément produits grâce à la photolyse ou la photosensibilisation de certaines substances induite par le rayonnement solaire.

Par rapport aux autres A.O.P., la photocatalyse hétérogène présente l'avantage supplémentaire de ne pas introduire d'additifs dans le milieu à traiter. La production des OH° se fait ici en deux étapes. L'excitation lumineuse d'un semi-conducteur (le catalyseur solide) par une longueur d'onde d'énergie suffisante (au moins égale à la largeur de bande interdite) permet de générer des paires électrons-trous. Le transfert d'électrons depuis des molécules d'eau ou des groupements hydroxydes adsorbés à la surface du semi-conducteur vers ces trous électroniques permet ensuite d'obtenir les radicaux hydroxyles.

L'objet de notre travail est d'étudier la possibilité de mettre en oeuvre la photocatalyse hétérogène à des fins d'épuration des eaux usées.

Le choix du semi-conducteur servant de catalyseur se porte généralement sur le TiO_2 du fait de sa forte activité photocatalytique et de sa stabilité dans les conditions d'utilisation. Son inconvénient est sa largeur de bande interdite (3,2 eV) qui restreint les possibilités d'utilisation de la lumière solaire comme source lumineuse (seulement 5% du spectre solaire, soit les longueurs d'onde inférieures à 400 nm sont utiles).

I.3. CONCEPTION D'UN REACTEUR PHOTOCATALYTIQUE :

La conception d'un réacteur photocatalytique requiert la connaissance des aspects physico-chimiques des réactions de photocatalyse hétérogène afin de pouvoir formuler des lois cinétiques et de recenser les paramètres qui influent sur l'efficacité du procédé.

On est également amené à choisir le catalyseur, les sources lumineuses, la configuration du réacteur et les conditions opératoires.

On peut ainsi formuler des lois cinétiques, des lois de distribution de la lumière et des bilans de matière.

A partir de ces équations, le schéma ci-dessous permet de comprendre les démarches conduisant à la modélisation d'un tel réacteur. (5)

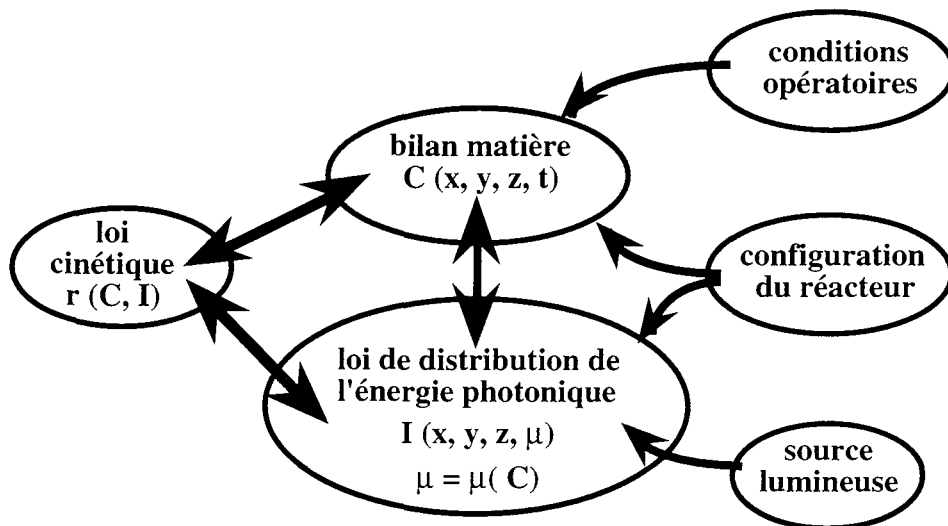


fig. I.3 : modélisation d'un réacteur photocatalytique

x, y, z : coordonnées cartésiennes d'un point du réacteur (m)

t : temps (s)

C : concentration en polluant (mol.l^{-1})

r : vitesse de dégradation photocatalytique (mol.s^{-1})

I : intensité lumineuse ($\text{Einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

μ : épaisseur optique du milieu (m)

I.3.1. Analyse cinétique

La cinétique de photocatalyse hétérogène est difficile à décrire, en particulier à cause des différentes interactions entre la surface du catalyseur, le solvant et le substrat. De plus, il est possible que la présence des photons ait un effet sur les propriétés de surface du catalyseur, par exemple sur les équilibres d'adsorption-désorption et sur la nature des sites catalytiques.

Il apparaît donc clairement que les cinétiques de photodégradation catalytiques que l'on peut observer sont des cinétiques apparentes.

On peut décomposer le processus en trois étapes fondamentales :

- formation des paires électrons-trous (e^-/h^+)
- formation des radicaux OH°
- attaque du polluant adsorbé par un radical OH° (on suppose qu'il n'y a pas de transfert électronique direct entre le polluant et les trous électroniques, et que l'étape initiale de l'oxydation s'effectue entre un radical OH° adsorbé et une molécule de polluant adsorbé).

1) Bilan sur les trous électroniques h^+ :

formation par absorption de la lumière :

$$r_h = \phi \cdot I_a$$

Consommation par recombinaison des charges et transfert électronique des substances adsorbées :

$$\begin{aligned} r_{-1} &= k_{-1}[h^+][e^-] + k_2 [OH^-_{ads}][h^+] + k_3[H_2O_{ads}][h^+] \\ &= k_{-1}[h^+][e^-] + k_h[h^+] \end{aligned}$$

A l'équilibre, on a : $r_h = r_{-1}$, d'où :

$$\phi \cdot I_a = k_{-1}[h^+][e^-] + k_h[h^+]$$

A faible intensité lumineuse, $k_{-1}[h^+][e^-] \ll k_h[h^+]$ et $[h^+] = (\phi / k_h) \cdot I_a$: la concentration en trous électroniques est alors proportionnelle à l'intensité lumineuse absorbée.

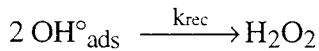
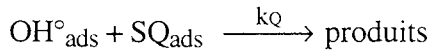
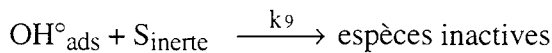
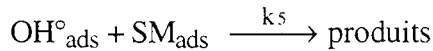
A forte intensité lumineuse, $k_{-1}[h^+][e^-] \gg k_h[h^+]$: la recombinaison prédomine et la proportionnalité n'est plus vérifiée.

2) Bilan sur l'espèce OH° :

Formation des OH° par transfert électronique entre le catalyseur et les espèces adsorbées :
(H_2O , OH^- , et indirectement O_2)

$$r_{\text{apparition}} = k_3[\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}][\text{h}^+] + k_2[\text{OH}^-_{\text{ads}}][\text{h}^+] + k_{\text{O}_2}[\text{O}_{2\text{ads}}][\text{e}^-]$$

Consommation des OH° par attaque du polluant adsorbé, désactivation sur des sites inertes, attaque d'intermédiaires de dégradation adsorbés(Q), ou recombinaison de radicaux.



En faisant l'approximation de l'état quasi-stationnaire sur OH° , on a égalité des vitesses de formation et de consommation de OH° .

$$\frac{d[\text{OH}^\circ]}{dt} = 0$$

$$k_3[\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}][\text{h}^+] + k_2[\text{OH}^-_{\text{ads}}][\text{h}^+] + k_{\text{O}_2}[\text{O}_{2\text{ads}}][\text{e}^-] = k_5[\text{SM}_{\text{ads}}] + k_9[\text{S}_{\text{inerte}}] + k_Q[\text{SQ}_{\text{ads}}] + k_{\text{rec}} [\text{OH}^\circ]^2$$

On voit que la concentration en OH° dépend des concentrations des différentes espèces adsorbées, et des concentrations en trous électroniques et électrons délocalisés, qui dépendent elles mêmes de l'intensité lumineuse.

$$[\text{OH}^\circ] = f(I_a, [\text{espèces adsorbées}])$$

3) Vitesse de disparition du polluant :

Si on considère l'étape initiale de la dégradation du polluant comme un processus purement hétérogène, on a : $k_Q[\text{SQ}_{\text{ads}}]$

$$r_{\text{deg}} = k [\text{OH}^\circ][\text{SM}_{\text{ads}}] = k_{\text{het}}[\text{SM}_{\text{ads}}]$$

où k_{het} est une constante apparente, fonction de l'intensité lumineuse I_a et des concentrations en espèces adsorbées

L'étude de l'équilibre d'adsorption du polluant permet de relier sa concentration à la surface du catalyseur $[SM_{ads}]$ à sa concentration C en solution, en introduisant une constante d'équilibre d'adsorption K .

Il est possible de déterminer K à partir d'expériences d'adsorption ou de photodégradation. Si on observe une incohérence des valeurs de K obtenues dans ces deux types de manipulations, on peut envisager la possibilité de processus homogènes ou d'une compétition d'adsorption entre le polluant et d'autres substances.

Il est donc intéressant d'essayer de corréliser les phénomènes d'adsorption du polluant sur le catalyseur avec la photodégradation catalytique. (6)

Cette démarche peut en effet permettre de répondre à certaines questions concernant les mécanismes de photodégradation.

I.3.2. Paramètres gouvernant l'efficacité du procédé

1) Facteurs thermodynamiques :

a) Potentiel d'oxydo-réduction :

Les réactions de dégradation des polluants sont des réactions d'oxydation. L'espèce active est le radical OH° qui est une des espèces les plus oxydantes présentes en milieu aqueux. Le potentiel redox standard du couple (H_2O/OH°) , ou (OH^-/OH°) , par rapport à l'électrode normale d'hydrogène est compris entre 2 et 2,8 volts suivant le pH. Seul le couple fluor/fluorure est plus oxydant avec un potentiel normal de 3,03 volts (1).

Ainsi, le traitement photocatalytique permet théoriquement d'oxyder la plupart des molécules organiques dissoutes dans l'eau.

La figure I.4 représente la valeur du potentiel redox standard des couples issus de la capture des h^+ et e^- photogénérés, soit respectivement (OH^-/OH°) et (O_2^-/O_2) , relativement au potentiel redox standard de quelques couples oxydant/réducteur. (7)

Hermann et coll.(8) ont mis en évidence la dégradation photocatalytique et la minéralisation totale de nombreux polluants (hydrocarbures halogénés, aromatiques, composés nitrés, colorants, surfactants, insecticides, herbicides...). Les seuls composés n'ayant pas été totalement minéralisés sont les herbicides comportant le noyau s-triazine, qui sont dégradés en 1,3,5-triazine-2,4,6-trihydroxy (acide cyanurique), qui n'est pas toxique. Ceci démontre la stabilité du noyau triazine vis à vis de l'oxydation.

Les impuretés inorganiques peuvent également être traitées par ce procédé. En particulier, les anions inorganiques toxiques sont oxydés en composés inoffensifs ou moins toxiques : les nitrites en nitrate, les sulfides, sulfites et thiosulfates en sulfates, les cyanides en isocyanides, nitrates ou azote.

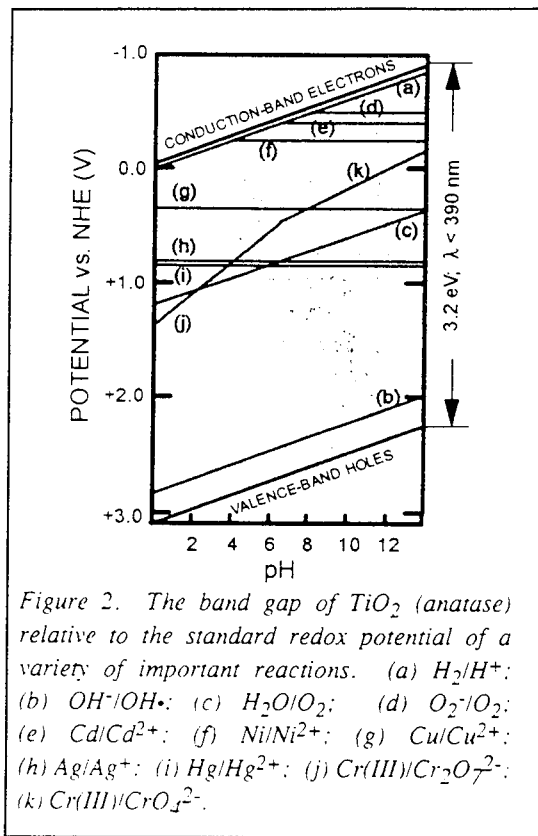
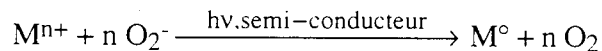


Fig. I.4

L'oxydation des polluants est donc thermodynamiquement possible dans un grand nombre de cas, et les limitations éventuellement constatées proviennent plutôt de difficultés d'adsorption du produit et de problèmes stériques.

Notons que le traitement photocatalytique permet également la récupération des métaux nobles des solutions aqueuses, en utilisant cette fois-ci le processus cathodique de réduction par les e^- délocalisés (ou le couple O_2^-/O_2 correspondant) On récupère ces métaux sous forme de cristallites déposés sur le catalyseur suivant la réaction :



Cette réaction est possible si le potentiel redox métal/cation est plus élevé que le potentiel redox du couple O_2^-/O_2 créé à partir de la capture des e^- délocalisés du semi-conducteur.

A cause de leur potentiel favorable, seuls les métaux nobles peuvent être déposés. Le mercure est réduit à l'état de métal zérovalent. L'ordre de réactivité des métaux a été observé comme suit: : $\text{Ag} > \text{Pd} > \text{Au} > \text{Pt} \gg \text{Rh} \gg \text{Ir} \gg \text{Cu} = \text{Ni} = \text{Fe} = 0$

Ces réactions de réduction présentent un intérêt dans un certain nombre de cas pratiques :

- déposition de cristallites de métal pour la préparation de catalyseurs supportés
- récupération d'argent des bains photographiques : le complexe argent-thiosulfate est décomposé, les ions Ag^+ sont réduits en Ag et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est oxydé en SO_4^{2-} .
- on peut utiliser les différentes vitesses de déposition afin de séparer des mélanges de différents métaux en solution (ex : solutions équimolaires Ag-Rh, Pt-Rh, extraction de l'or d'un mélange Au-Pt-Rh sur du TiO_2)

b) Influence de la température :

Grâce à l'activation photonique, le procédé ne nécessite pas de chauffage. L'énergie d'activation E_a est très faible, de l'ordre de quelques kilojoules par moles (9). Lorsque la température est faible ($T < 0^\circ\text{C}$) l'énergie d'activation augmente et devient équivalente à l'énergie de désorption des produits de réaction. L'étape limitante est alors la désorption des produits. Lorsque la température est plus élevée ($T > 70^\circ\text{C}$), l'énergie d'activation diminue et devient négative. L'étape limitante est alors l'adsorption des réactifs sur le catalyseur.

La plage de température optimale est située entre 20 et 60 $^\circ\text{C}$, et peut donc parfaitement travailler à température ambiante, ce qui présente un grand avantage par rapport à d'autres procédés de dépollution. Notons que pour les réacteurs où l'échauffement dû aux sources lumineuses risque d'être important (en particulier les réacteurs solaires), il est préférable de prévoir un système de refroidissement.

2) **Facteurs cinétiques :**

Sans entrer dans les détails de l'analyse cinétique, il est évident que le problème clé gouvernant l'efficacité de tout le procédé est de minimiser la recombinaison des charges h^+ et e^- photogénérées (10). De nombreux paramètres peuvent influencer le taux de recombinaison des charges et ils doivent être pris en compte lors de la conception d'un réacteur photocatalytique.

a). Influence du flux lumineux sur le rendement quantique.

Ollis a présenté un modèle général pour décrire l'influence du flux lumineux sur le rendement de photodégradation dans un réacteur solaire muni d'un système parabolique de concentration de la lumière. (11)

Il a observé une dépendance linéaire de la vitesse de dégradation sur le flux lumineux (c.a.d. un rendement quantique constant) pour des flux modérés, puis, dans un régime intermédiaire, une dépendance en $(I_a)^{1/2}$ due à une augmentation du taux de recombinaison

entre les électrons et les trous électroniques, et enfin un palier lorsqu'on atteint des flux très élevés. Ce palier est dû à une limitation par les phénomènes de transport, directement liée à la conception du réacteur. La loi en $(I_a)^{1/2}$ a également été interprétée par une augmentation du taux de recombinaison des radicaux OH° ou par une diminution de la quantité de polluant adsorbée à fort flux lumineux.

Il apparaît donc que le procédé ne nécessite pas d'opérer à flux très élevé, et que les systèmes de concentration de la lumière, très onéreux, n'auront pas d'effet appréciable sur le rendement et peuvent même avoir un effet négatif. Ces études de laboratoire ont été menées sur des polluants modèles particuliers mais pourront sans doute être généralisées.

b). Piégeage des charges photogénérées par les espèces adsorbées.

Il est très difficile de savoir si l'étape limitant la recombinaison des charges est le piégeage des électrons ou des trous électroniques. Pourtant, il a été observé que dans les systèmes fermés sans circulation d'oxygène, la vitesse chutait et devenait rapidement nulle.

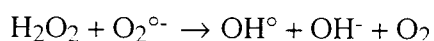
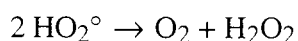
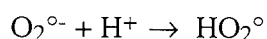
La présence d'oxygène jouant le rôle de piège à électrons a donc une grande influence sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique : lorsque tout l'oxygène dissous a été consommé, la réaction s'arrête. Dans les réacteurs ouverts, une légère agitation de la solution en contact avec l'air suffit à assurer la quantité d'oxygène dissous requise, mais dans la conception d'un réacteur fermé, il est donc nécessaire de prévoir un système de bullage d'air.

c). Rôle du pH

L'influence du pH sur la dégradation photocatalytique des polluants a été étudiée par de nombreux auteurs(6),(10). Cette étude doit être effectuée avec des substances ne comportant pas de contre-ions susceptibles d'inhiber les réactions de photodégradation par une adsorption compétitive sur le TiO_2 . En particulier, il a été démontré par CHEN (6) que la vitesse de dégradation photocatalytique du 1,2 dichloroéthane était peu affectée dans une large gamme de pH. Elle diminue faiblement pour les pH très acides et augmente en pH alcalin.

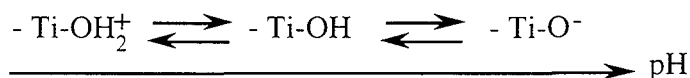
L'augmentation observée à pH très basique est sans doute due à une plus forte densité de groupements OH^- adsorbés, entraînant une forte consommation de h^+ pour former des radicaux OH° .

Pour les pH très acides, la diminution des OH^- adsorbés est partiellement compensée par la présence de protons qui peuvent intervenir dans la formation de OH° à partir du piégeage des électrons par l'oxygène :



Pour les pH neutres, le mécanisme prépondérant de formation des OH[°] est l'attaque de molécules d'eau adsorbées.

L'influence du pH peut également être interprétée par un effet de la charge de surface développée sur l'adsorption de certains polluants ionisables. Le TiO₂ en contact avec une solution aqueuse a son point de charge nulle à pH 6, et dans les solutions de pH plus élevé, doit avoir un excès de charges négatives en surface.



Il peut donc se développer par exemple des forces de répulsions entre la forme anionique d'un acide organique et la surface négativement chargée du TiO₂. Ainsi, Foissy et coll. (12), on mis en évidence l'effet inhibiteur d'un pH élevé sur l'adsorption de l'acide polyacrylique.

d). Forme du catalyseur.

Nous avons déjà évoqué les critères qui ont conduit à préférer le TiO₂ à d'autres oxydes semi-conducteurs en raison de sa forte activité photocatalytique et de sa stabilité dans les conditions d'expérience.

Il a été observé que la phase cristallographique anatase du dioxyde de titane était beaucoup plus active que la phase rutile. Cette différence d'activité a été expliquée par un plus fort taux de recombinaison et une plus faible densité de groupes hydroxyles de surface sur le rutile (13).

La pureté du dioxyde de titane est également un facteur important, car les éléments étrangers au réseau cristallin peuvent agir comme des centres de recombinaison des charges. Ainsi, les tentatives de modification du TiO₂ afin d'accroître son efficacité, soit par dopage cationique substitutionnel soit par dépôt de particules métalliques en surface (14), ont un effet mitigé. Des exceptions ont été signalées mais en général, les cations dopants pentavalents et quadrivalents ont un effet défavorable, ainsi que les métaux déposés lorsqu'ils sont en forte concentration et dispersion élevée.

Chen (6) a comparé l'activité du Degussa P25 constitué de 30% de rutile et 70% d'anatase, préparé par hydrolyse au chalumeau de TiCl₄, avec celle du TiO₂ DT51 et EL10 (Rhône-Poulenc), fabriqués par hydrolyse en phase aqueuse suivie d'une calcination et constitués principalement d'anatase. Il explique également la meilleure activité du TiO₂ Degussa P25 par son mode de préparation, qui réduit la teneur en impuretés (6).

Les défauts du réseau cristallins peuvent aussi être des centres de recombinaison. Pichat et coll. (15) ont constaté que pour les particules de très petite taille (aire spécifique des échantillons supérieure à $150 \text{ m}^2/\text{g}$), il y a une baisse d'activité photocatalytique, qu'il attribue à une augmentation du nombre de défauts cristallins induisant une augmentation du taux de recombinaison et donc une baisse du rendement quantique.

I.3.3. Conclusions préliminaires

Compte tenu des observations précédentes, on peut déjà tirer quelques conclusions préliminaires utiles à la conception d'un réacteur photocatalytique pour le traitement de l'eau.

- **l'aspect thermodynamique est largement favorable** pour l'oxydation de la majorité des polluants organiques.

- **on peut opérer à température ambiante**, ce qui présente un grand avantage économique par rapport à des méthodes comme l'incinération des déchets. La plage de température optimale se situe entre 20 et 80 °C et il sera nécessaire de prévoir un système de refroidissement si l'échauffement dû aux sources lumineuses devient trop important.

- **il faut prévoir un bullage d'air** ou une agitation suffisante de l'eau à traiter pour maintenir une certaine teneur en oxygène dissous. O_2 est consommé par le processus de réduction et sert de piège à électrons.

- le traitement photocatalytique est **peu sensible aux variations de pH**, ce qui représente un grand avantage par rapport à des procédés comme le traitement biologique.

- **on choisit TiO_2 comme catalyseur** car contrairement à d'autres semi-conducteurs, il est stable dans les conditions opératoires et présente une forte activité photocatalytique. **La phase cristallographique anatase du TiO_2 est la plus active.** **La pureté et la taille des cristaux élémentaires** a également une influence sur le rendement quantique, avec une limite supérieure d'aire spécifique d'environ $150 \text{ m}^2/\text{g}$ et un diamètre optimal de particules de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

- le choix de TiO_2 implique que la longueur d'onde maximale des radiations lumineuses utiles est de 400 nm (radiations d'énergie au moins égale à la largeur de bande interdite de TiO_2 qui est de 3,2 eV), ce qui correspond à environ 5% du spectre solaire. **La conception de réacteurs solaires est donc envisageable.**

Pour augmenter l'efficacité du TiO_2 dans les applications solaires, il est nécessaire d'effectuer une photosensibilisation afin d'augmenter la part du spectre solaire absorbée par le catalyseur. Ceci peut être obtenu en réalisant par exemple des oxydes mixtes Ti-Fe (13), mais il faut être prudent quand au dopage du catalyseur, car les éléments étrangers au réseau cristallin peuvent agir comme centres recombinants des espèces photogénérées.

I.4. LES DIFFERENTS REACTEURS PHOTOCATALYTIQUES : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.

Les réactions de dégradation photocatalytique de polluants organiques dissous dans l'eau ont suscité un grand intérêt chez les chercheurs au cours des dernières années. A l'échelle du laboratoire, elles ont été mises en oeuvre dans différents réacteurs. On peut distinguer deux grandes classes de réacteurs : ceux où le catalyseur est utilisé sous forme de poudre en suspension dans l'eau à traiter et ceux où il est déposé sur un support.

I.4.1. Les réacteurs avec catalyseur en suspension :

Ces réacteurs sont très performants du fait de la grande surface de contact entre le catalyseur et l'eau polluée. Cependant les problèmes de séparation du catalyseur et de l'eau en fin de traitement n'ont pas été résolus.

1) Réacteur annulaire

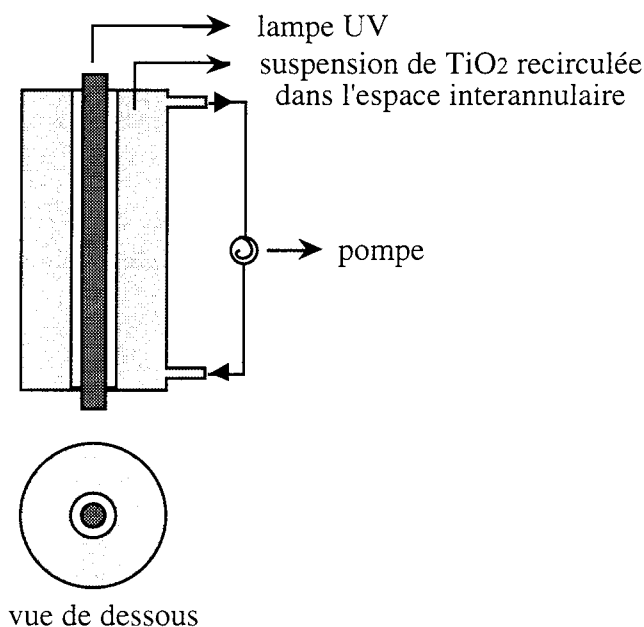


fig. I.5 : Réacteur annulaire avec recirculation de la suspension

Ce réacteur présente l'avantage de bien utiliser la lumière émise par la lampe. On peut ajuster la concentration de catalyseur afin que toute cette lumière soit répartie de façon optimale dans le réacteur et entièrement absorbée par la suspension. Cette configuration a été utilisée par Aboussuan (16) pour étudier la photodégradation du phénol, sur un pilote d'une capacité de 15 litres.

2) Réacteur entouré de lampes

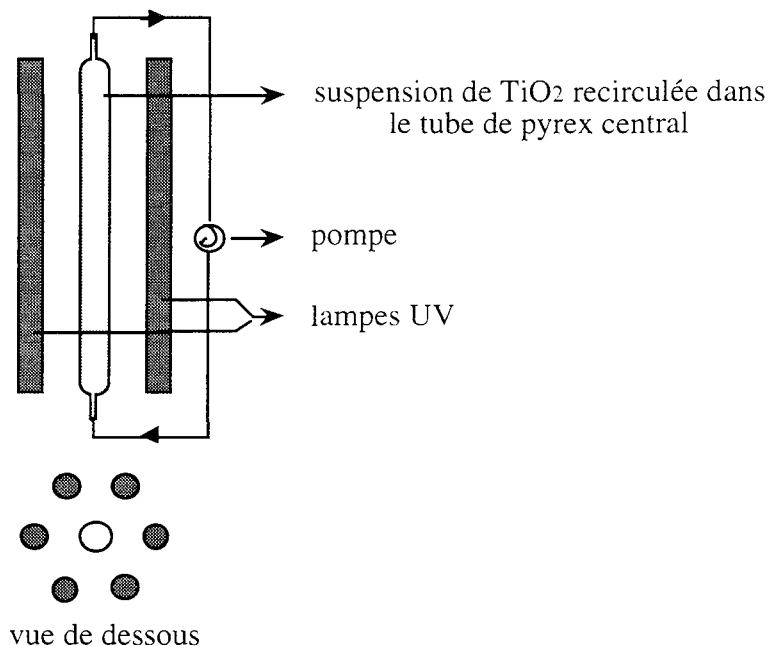


fig. I.6 : Réacteur à recirculation éclairé "par l'extérieur"

Ce réacteur a été utilisé par Chen (6) pour étudier la physico-chimie des réactions de dégradation photocatalytique du dichloroéthane. Il ne correspond absolument pas à une configuration optimale car il est évident qu'une grande partie de la lumière est perdue.

Cependant, ce réacteur est très pratique en laboratoire car il est très simple à réaliser. En effet, il ne nécessite pas d'équipement de verrerie particulier pour les lampes (contrairement aux lampes plongeantes des réacteurs annulaires).

3) Installation de lagunage

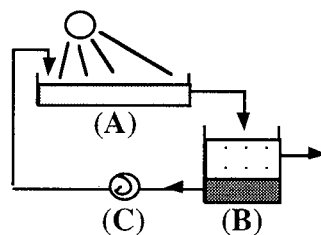


fig. I.7 : Bassins de lagunage et de décantation pour applications solaires

Cette installation en grandeur réelle a été imaginée par Matthews (17) pour traiter de grands volumes d'effluents peu pollués dans des pays où le soleil est abondant. Elle fonctionne en semi-continu selon le cycle jour/nuit.

Pendant la journée, le lagon (A) est rempli d'eau polluée et de catalyseur en suspension. Les polluants sont éliminés par l'action conjuguée de la lumière solaire et du catalyseur.

Au coucher du soleil, l'eau propre et le catalyseur sont transférés du lagon (A) au bassin de décantation (B).

Pendant la nuit, la suspension décante et le catalyseur sédimente au fond du bassin (B).

Au lever du soleil, l'eau propre surnageant est évacuée du bassin et les boues enrichies en catalyseur déposées au fond du bassin sont renvoyées dans le lagon (A) par l'intermédiaire de la pompe (C); tandis que (A) est à nouveau rempli d'eau polluée qui sera traitée dans la journée.

Cette installation serait idéale pour les pays où l'énergie solaire est abondante et l'espace disponible, cependant, elle est quelque peu irréaliste : en effet, les suspensions de TiO_2 sédimentent très lentement et on ne pourra pas obtenir une séparation satisfaisante par ce moyen.

4) Réacteur solaire avec concentration de la lumière (cuve parabolique)

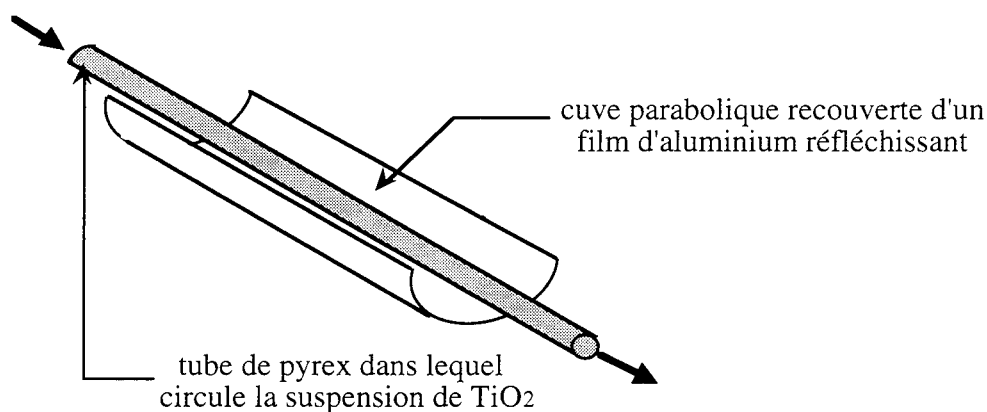


fig. I.8 : Réacteur solaire avec concentrateur de lumière

Le réacteur est constitué d'un simple tube en Pyrex où l'eau polluée et le catalyseur en suspension peuvent s'écouler en continu ou être recirculé pour des expériences en batch. La lumière est concentrée par une cuve parabolique recouverte d'un film d'aluminium très réfléchissant. Ce système permet de concentrer environ 20 fois la lumière solaire incidente.

Il a été expérimenté au Livermore Superfund Site (18). Il a été constaté que le système est huit fois plus efficace si on opère sans concentrateur de lumière. Ce résultat peut s'expliquer par deux phénomènes simultanés :

- le taux de recombinaison des charges est plus fort à flux lumineux élevé
- le collecteur ne reflète que le rayonnement UV direct, alors qu'un réacteur solaire simple peut utiliser le rayonnement direct et le rayonnement diffus.

Cette expérience confirme l'inutilité des systèmes de concentration de la lumière et la viabilité des procédés solaires.

5) Réacteur fermé

La plus simple et la plus courante des configurations reste un simple béccher muni d'un système d'agitation pour maintenir le catalyseur en suspension et utilisant comme source lumineuse des lampes situées à l'extérieur.

Ces réacteurs de laboratoire servent le plus souvent à étudier des mécanismes réactionnels. On peut citer en particulier le réacteur utilisé par Pichat et coll. ou Pouyet et coll., qui est un récipient cylindrique muni d'une agitation magnétique. Dans le fond du réacteur est découpée une fenêtre optique devant laquelle on peut placer différents filtres optiques (19)-(28).

I.4.2. Réacteurs avec catalyseur déposé.

Immobiliser le catalyseur sur un support permet de résoudre le problème de séparation du catalyseur et de l'eau traitée qui se posait avec les configurations précédentes.

1) Réacteur annulaire avec garnissage de fibres de verre (29)

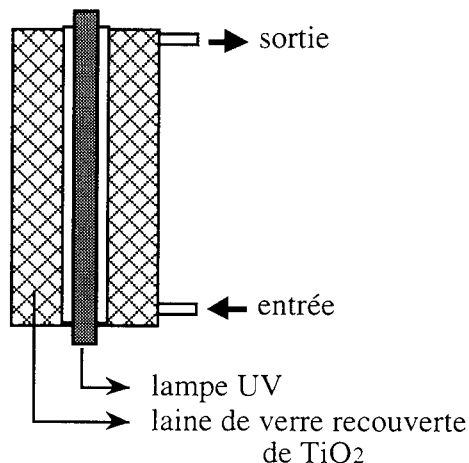


fig. I.9 : Réacteur avec espace interannulaire garni de laine de verre servant de support au catalyseur

Ce réacteur est bien conçu en ce qui concerne la répartition de l'énergie lumineuse (lampe centrale et garnissage pas trop opaque) ainsi que la surface de contact entre le catalyseur supporté et l'eau polluée (support tridimensionnel très replié).

Cependant, on peut s'interroger quand à la résistance du catalyseur supporté et à l'adhérence entre le support et le dépôt. Les fibres de verre sont très cassantes et le TiO_2 doit pouvoir s'en détacher facilement. De plus, le garnissage doit entraîner une perte de charge importante, surtout si on envisage de monter plusieurs réacteurs en série.

Ce type de réacteur est néanmoins déjà commercialisé par Matrix Photocatalytic Inc, principalement pour une utilisation domestique et pour le traitement de petits et moyens débits. Le module de traitement est constitué de plusieurs cellules photocatalytiques semblables à celles représentées ci-dessus, qui peuvent être montées en parallèle ou en série. Le constructeur indique une durée de vie du catalyseur supporté de l'ordre de 5000 heures.

2) Réacteur annulaire garni d'un lit de billes de verre.

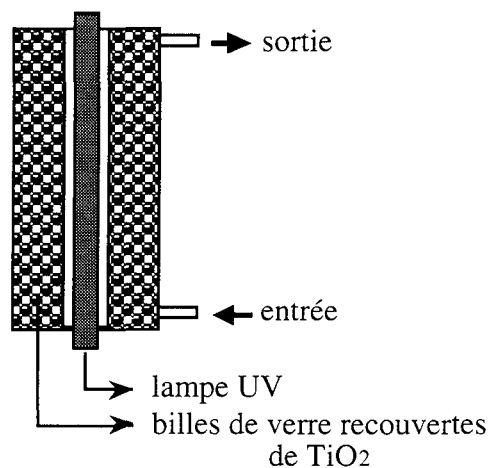


fig. I.10 : Réacteur annulaire garni de billes de verres servant de support au TiO_2

L'espace interannulaire est cette fois-ci rempli d'un lit de billes de verre de 12 mm de diamètre sur lesquelles on a déposé le TiO_2 . La surface de contact ainsi obtenue est assez importante mais contrairement au cas précédent, la lumière ne peut sans doute pas traverser toute l'épaisseur du lit catalytique. Ainsi, la partie interne serait éclairée et même surexposée alors que la partie externe ne sera pas irradiée et donc inactive.

De plus, les frottements répétés entre les billes induisent une attrition importante et une détérioration rapide du catalyseur supporté. On peut également craindre, comme précédemment que la perte de charge soit importante dans ce réacteur. Ce réacteur a été utilisé par Sclafani et coll. (30) afin de mettre en évidence l'influence du transport de matière externe sur la dégradation photocatalytique.

3) Réacteur "spirale" (31)

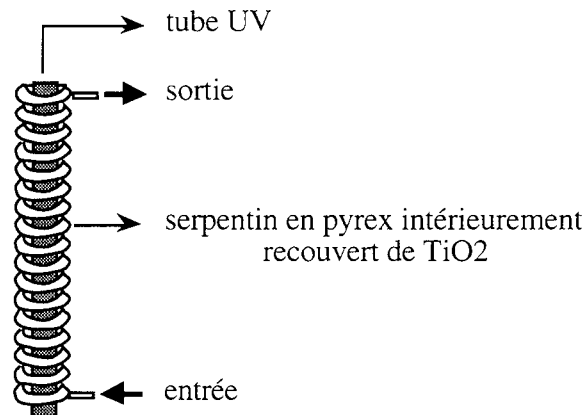


fig. I.11 : Serpentin garni de TiO_2 enroulé autours d'une lampe centrale

Ce réacteur est constitué d'un tube en Pyrex de 6 mm de diamètre interne, enroulé en spirale jointive autours d'une lampe UV.

Le TiO_2 a été déposé sur les parois internes du tube. Dans cette configuration, la lumière émise par la lampe est utilisée de façon optimale, comme dans le cas d'un réacteur annulaire. L'aire de contact catalyseur-solution est grande et le système est bien compact. Les performances de ce réacteur sont très bonnes.

Cependant, d'un point de vue pratique, le réacteur à spirale réclame un travail de verrerie important et est très fragile. En cas de rupture de la spirale, la sécurité n'est pas assurée (contact du liquide avec les lampes) et il faut remplacer tout le tube (coût de maintenance).

Ce réacteur paraît trop fragile, mal adapté à une utilisation intensive et au traitement des moyens et gros débits.

4) Réacteur à plateau (32)(33)(34)

Ce système, conçu pour des applications solaires, est constitué d'un plateau incliné recouvert de TiO_2 sur lequel l'eau à traiter s'écoule en film mince. Une gouttière perforée assure une distribution homogène du liquide qui est ensuite collecté par un déversoir après avoir ruisselé sur le plateau.

Cette configuration est intéressante mais il n'est pas toujours possible de développer de grandes surfaces planes et on risque d'avoir un problème d'encombrement.

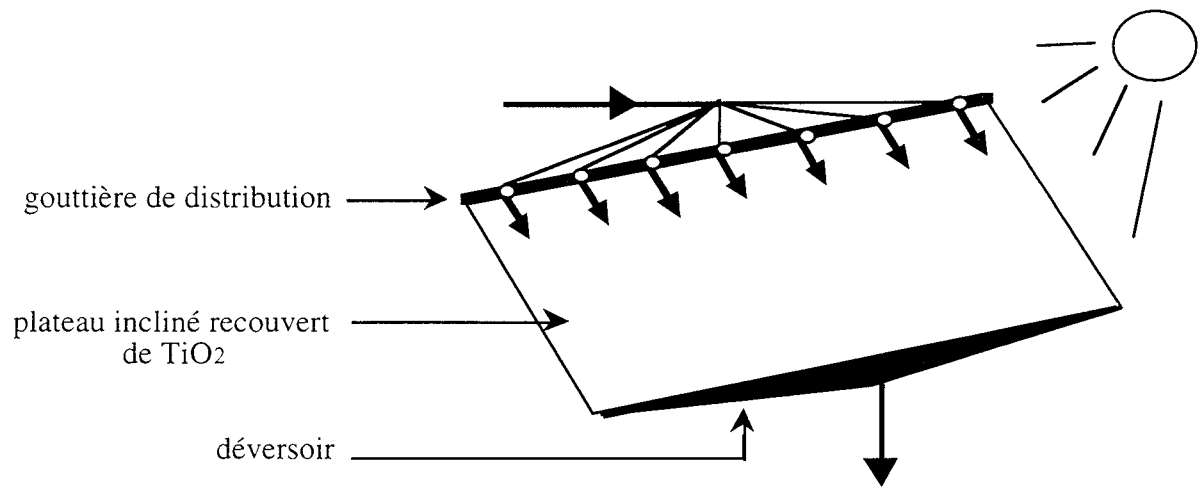


fig. I.12 : Réacteur à plateau

5) Réacteur à fibres optiques (35)

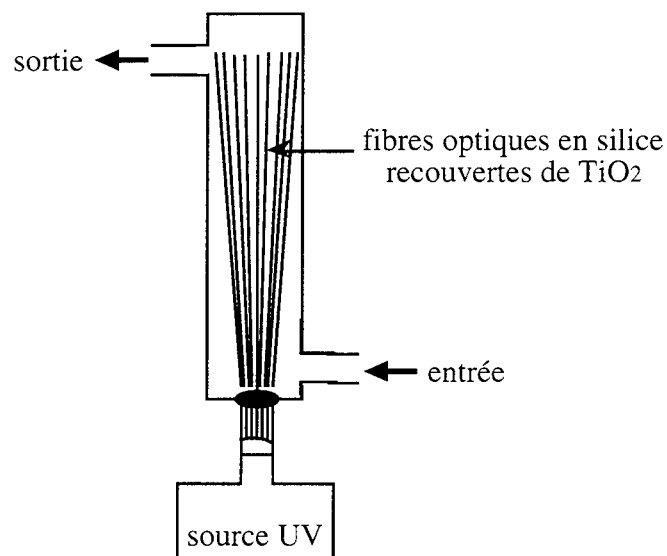


fig. I.13 : Réacteur à fibres optiques

Le système d'irradiation est ici totalement différent des configurations précédentes. Il est assuré par des fibres optiques de silice, transparentes aux ultraviolets, qui ont été recouvertes de TiO_2 après avoir été débarrassées de leur gaine protectrice.

Un faisceau de 200 fibres de 110 μm de diamètre et de 19 cm de long a été introduit dans l'enveloppe du réacteur. On limite ainsi énormément les pertes d'énergie lumineuse tout en augmentant considérablement la surface du catalyseur supporté.

Ce système est néanmoins très fragile; les fibres sont cassantes et le TiO_2 n'a pu être déposé de façon suffisamment adhérente.

I.4.3. Conclusion sur les travaux réalisés.

On voit que de nombreuses configurations ont été envisagées. Cependant, ces tentatives ne sont pas le fruit d'une méthode rationnelle de conception d'un réacteur et ne sont pas appuyées par des expériences systématiques permettant d'optimiser les paramètres du système (répartition de l'énergie lumineuse, qualité du dépôt, sécurité, coût d'installation, de fonctionnement et de maintenance....).

Ces prototypes correspondent souvent à des essais de faisabilité ou sont utiles pour tester en laboratoire l'influence de certains paramètres (ex : limitations par le transport externe pour le lit de billes, (30)), ou d'élucider les aspects mécanistiques ou physico-chimiques des réactions de photodégradation catalytique (5). Ils ont été choisis pour leur facilité de mise en oeuvre à l'échelle du laboratoire et pour effectuer des études ponctuelles bien précises.

I.5. BUT DU PRESENT TRAVAIL

La revue bibliographique effectuée nous a permis de constater qu'un grand nombre d'essais de laboratoire ont été effectués sur des réacteurs fermés avec le catalyseur sous forme de fine poudre en suspension dans l'eau à traiter. Ces essais ont servi à démontrer la dégradabilité de polluants particuliers et à élucider des mécanismes réactionnels.

Le catalyseur en suspension offre une grande surface de contact avec la solution et les problèmes de transfert de masse sont négligeables. De plus, pourvu qu'on ne dépasse pas une certaine concentration en catalyseur, la répartition de la lumière est optimale dans le système. Cependant, d'un point de vue pratique, de tels réacteurs sont peu réalistes car ils impliquent une étape de séparation délicate et coûteuse en sortie. Les poudres de TiO_2 employées sont

typiquement constituées de particules d'environ 30 nanomètres de diamètre ou d'agrégats submicroniques, et la séparation s'avère difficile.

Une alternative à ce problème est de déposer le catalyseur sur un support, mais cette solution comporte néanmoins les inconvénients suivants

- surface de contact avec la solution très amoindrie (transport de matière externe et interne, accessibilité du catalyseur déposé)

- éclairage de la structure : afin de minimiser les problèmes de transfert de matière externe, il faudrait en principe utiliser une structure de support tridimensionnelle et repliée, mais on doit penser au problème de répartition de la lumière. La nature photochimique du procédé semble donc exclure de déposer le catalyseur sur des lits de garnissages classiques (anneaux, billes...)

- problème de compacité du système : il découle de la nécessité de répartition optimale de la lumière évoquée ci-dessus. Pour avoir un catalyseur supporté bien éclairé, le plus simple est de déposer sur des surfaces planes, mais on ne peut développer à l'infini la surface occupée par le réacteur. Il faut donc trouver un compromis.

- méthode de déposition : l'adhérence entre le dépôt de catalyseur et le support est primordial pour la durée de vie du réacteur. Il faut donc mettre au point des méthodes de dépôt fiables, choisir judicieusement la nature du support et éventuellement effectuer un traitement de surface préalable à la déposition.

La déposition ne doit pas affecter les propriétés photocatalytiques du TiO_2 . En particulier, le dépôt devra être accessible (pas de limitation par le transfert de masse interne), si possible sans impuretés et de granulométrie contrôlée (existence d'une taille de particules optimale de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres).

Enfin, ce dépôt doit être constitué de TiO_2 sous forme cristallographique anatase et comporter le moins possible d'impuretés et de défauts cristallins.

Une autre solution serait d'utiliser soit de **gros cristaux de TiO_2** que l'on maintient en suspension grâce à l'agitation et **qui précipitent en fin de traitement**, soit des **lits de granules de poudre de TiO_2** sur lesquels ruisselle l'eau à traiter. On se heurtera néanmoins comme précédemment à certains problèmes.

- surface de contact : elle sera inférieure à celle d'une suspension de poudre fine.

- transfert de matière au sein des granulés et des agrégats de gros cristaux

- répartition de la lumière :

Si on choisit des cristaux, ils doivent pouvoir, individuellement, être traversés par la lumière, mais il ne faut pas travailler avec des suspensions trop chargées si on veut assurer une irradiation suffisante dans tout le volume du réacteur.

Si on choisit le lit de granulés, chaque granulé ne sera éclairé que sur une couche superficielle d'épaisseur relativement faible par rapport à ses dimensions. Le TiO_2 se trouvant à l'intérieur ne servira donc qu'à absorber du polluant. Cependant, ce polluant ne pourra ressortir du granulé sans retraverser la zone éclairée où il sera détruit. Il suffit donc d'établir un régime permanent de consommation du polluant en ajustant la taille des granulés et le régime hydrodynamique.

- fragilité des cristaux et des granulés :

Il faut pouvoir synthétiser des cristaux suffisamment gros pour précipiter et suffisamment solides pour résister au système d'agitation.

La réalisation de granulés qui ne se désagrègent pas dans l'eau nécessite à priori un traitement thermique qui peut nuire à l'aire spécifique et à la porosité du TiO_2 .

Il existe donc plusieurs solutions permettant d'éviter le problème de séparation entre l'eau traitée et le catalyseur, en réalisant un réacteur photocatalytique à lit fixe. Les points particulièrement importants à étudier pour concevoir un tel réacteur sont :

- **répartition optimale de la lumière**

(configuration du support / position et intensité des sources lumineuse, concentration en cristaux, taille des granulés)

- **durée de vie du réacteur catalytique**

(méthode de déposition de TiO_2 et compromis adhérence/ propriétés, méthode de synthèse de cristaux ou de granulés solides)

- **limitations par le transfert de matière** :

transport externe : pas de by-pass, de court-circuit, de "chemin préférentiel". Tout le fluide doit entrer en contact avec le TiO_2 .

transport interne : texture du dépôt, (pas trop compact), effet d'accumulation du nombre de couches de dépôt, texture des granulées.

CHAPITRE II

**Méthodes expérimentales de
préparation et de caractérisation de
catalyseurs supportés de dioxyde de
titane**

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES DE PREPARATION ET DE CARACTERISATION D'UN CATALYSEUR SUPPORTE DE DIOXYDE DE TITANE

La détermination d'une méthode de déposition fiable du TiO₂ est un des éléments clés de la conception d'un réacteur photocatalytique à lit fixe.

II.1. POSITION DU PROBLEME

On recherche une méthode qui assure une bonne adhérence entre le catalyseur et le support et qui préserve les propriétés photocatalytiques de TiO₂, ce qui implique les conditions suivantes.

II.1.1. Conditions pour de bonnes propriétés photocatalytiques :

Ces conditions ont déjà été détaillées dans le chapitre précédent (cf. I.3.2.), nous rappelons ici les points principaux.

- pureté de TiO₂ : les impuretés agissent comme centres recombinants des électrons et trous électroniques photogénérés.
- absence de défauts cristallins : ils peuvent également être des centres recombinants.
- cristallinité : la phase anatase possède les meilleures propriétés photocatalytiques, probablement grâce à une plus forte densité de groupements OH et de molécules d'eau adsorbés en surface
- granulométrie : les particules de TiO₂ doivent être assez fines (quelques dizaines de nm de diamètre) afin d'assurer une aire spécifique suffisamment grande. Il existe cependant une limite supérieure pour cette aire spécifique (environ 150 m²/g) au delà de laquelle le nombre de défauts cristallins devient très élevé et a un effet néfaste sur le rendement quantique.
- accessibilité du dépôt : l'empilement de grains ne doit pas être trop compact afin d'éviter les problèmes de transfert de matière au sein du dépôt.

II.1.2 Conditions pour une bonne adhérence :

Il existe plusieurs types de mécanismes permettant d'expliquer l'adhésion de deux matériaux.(36).

1) Théorie de l'adhésion mécanique.

Cette théorie propose que la tenue à l'interface consiste en un ancrage mécanique de l'adhésif, après solidification, dans la surface rugueuse du substrat (cf. fig. II.1). Le mouillage entre l'adhésif liquide et le substrat doit être le meilleur possible afin d'éviter le piégeage de poches d'air à l'interface.

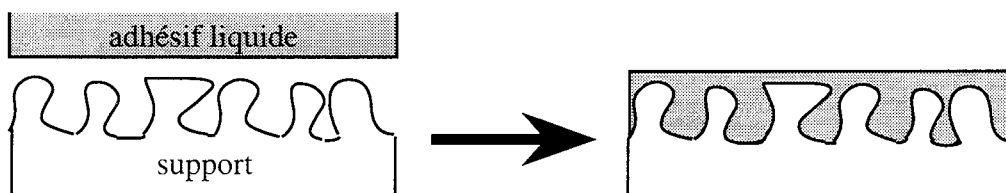


Fig. II.1 : schéma de l'adhésion mécanique

Dans le cas de la réalisation d'un catalyseur supporté, une adhésion mécanique pourra être envisagée de deux façons :

- le support se trouve sous forme d'une matrice liquide qui sera ensuite solidifiée
- le dépôt est sous forme liquide et le support présente une certaine rugosité.

2) Théorie de l'adhésion électrostatique.

L'adhésion peut être de nature électrostatique; par exemple, il peut exister des forces d'attraction entre des particules et une surface portant des charges de signe opposé. En ce qui concerne les particules de TiO₂, on sait qu'on peut modifier leur charge de surface suivant le pH du milieu dans lequel elles se trouvent. Etant de plus très fines, leur rapport surface sur volume est grand et elles pourraient donc être attirées par une surface chargée.

3) Adhésion chimique.

Etant donné les énergies élevées correspondant aux liaisons chimiques (de l'ordre de quelques centaines de kilojoules par moles), l'adhésion provenant d'interactions chimiques à travers l'interface sera forte. On connaît certains exemples de liaisons chimiques à travers l'interface.

- le laitonnage du caoutchouc : un excès de soufre sur le laiton permet d'établir un lien chimique avec le caoutchouc (cf. fig. II.2).

- les pontages par agent de couplage : les silanes possèdent deux groupements chimiques terminaux, un de type alcoxy, l'autre organique de type amine ou vinyle par exemple.

Le premier peut réagir avec les groupements OH d'un verre ou d'un oxyde métallique, le second est actif vis à vis d'un polymère.

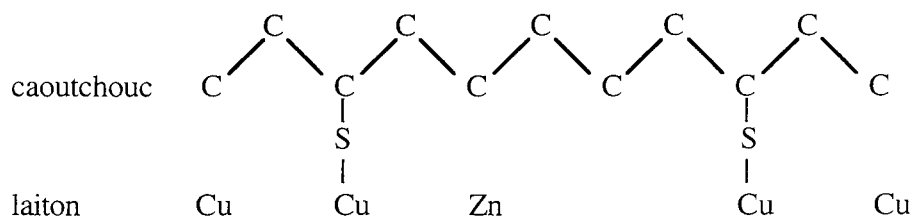


fig. II.2 : laitonnage du caoutchouc

On peut imaginer, dans notre cas, que les groupements OH d'un oxyde métallique ou d'un verre servant de support peuvent réagir avec les OH qui se trouvent en surface du TiO₂.

4) Adhésion par diffusion.

Cette théorie permet d'expliquer l'adhésion de deux matériaux identiques (autoadhésion), ou de nature voisine.

Lorsque les deux matériaux sont en contact et que la température est suffisamment élevée, l'agitation moléculaire fait qu'une interdiffusion des deux espèces l'une dans l'autre est possible (cf. fig. II.3). Ce mode d'adhésion ne peut avoir lieu qu'entre deux matériaux de structure compatible.

Dans le cas qui nous intéresse, il faut éviter que cette interdiffusion ait lieu car la présence dans le dépôt de TiO₂ d'atomes provenant du support et agissant comme centres de recombinaison des charges pourrait avoir un effet négatif sur le rendement quantique.

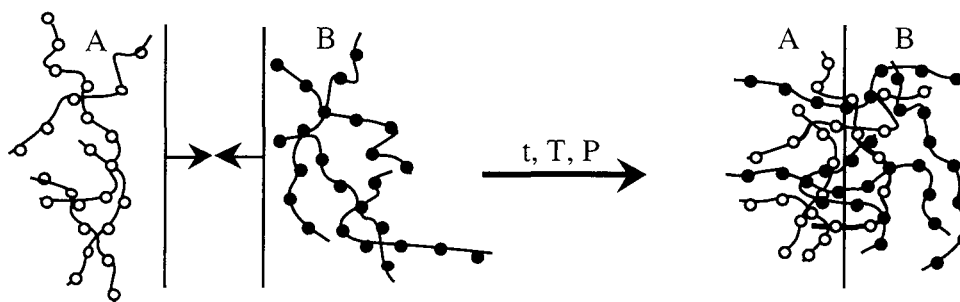


Fig. II.3 : schéma de l'adhésion par interdiffusion

L'interdiffusion étant favorisée par des températures élevées, il faudra être prudent quand aux traitements thermiques ultérieurs subis par le catalyseur supporté, afin d'éviter d'introduire des impuretés provenant du support dans le dépôt de TiO₂.

II.1.3 Compromis entre adhérence et activité photocatalytique

En résumé, les principaux paramètres qui influencent l'adhésion entre le dépôt catalytique et son support sont :

- l'état de surface du support : porosité et présence d'adsorbats
- la nature chimique du support
- l'état physique et chimique du catalyseur lors du dépôt
- les traitements ultérieurs subis par le catalyseur supporté

On remarque que les conditions requises pour obtenir à la fois un catalyseur très actif et une bonne adhésion au support sont souvent incompatibles.

Par exemple, une forte aire spécifique entraîne souvent un plus fort taux de défauts cristallins; le développement de liaisons chimiques entre le TiO₂ et le support exige parfois un post-traitement thermique qui peut induire une déshydroxylation et une augmentation de la compacité du dépôt préjudiciable à son activité photocatalytique.

Il faudra donc souvent trouver un compromis entre adhésion et propriétés photocatalytiques afin d'obtenir des catalyseurs supportés ayant à la fois une durée de vie et une efficacité satisfaisantes.

II. 2. MÉTHODE DE DÉPOSITION ET CHOIX DU SUPPORT

On peut imaginer déposer le TiO₂ de multiples manières. Nous avons retenu trois possibilités :

- **oxydation directe d'un support en titane**
- **fixation de TiO₂ commercial**
- **synthèse et fixation du dépôt de TiO₂**

II.2.1. Oxydation directe d'un support en titane métal.

1) Remarques générales.

Le titane peut se mettre sous forme de grilles de métal déployé, de plaques perforées... On peut ainsi réaliser des configurations (enroulement de grilles, cages...) offrant une grande surface de contact dans un volume réduit.

On peut facilement effectuer une oxydation en surface d'un support en titane métallique. L'adhérence est alors très bonne (adhésion de type chimique), pourvu qu'on ne dépasse pas une certaine épaisseur de la couche d'oxyde.

On peut réaliser cette oxydation par deux techniques différentes : *oxydation thermique* ou *anodisation électrochimique*. Dans les deux cas, il convient de décaper le métal afin de détruire le film passif (constitué de molécules d'oxygène adsorbées ou d'oxyde de stoechiométrie mal définie) qui se forme naturellement en surface. Ce décapage est réalisé en trempant le métal dans un mélange d'acide nitrique, d'acide acétique, et d'acide fluorhydrique auquel on a ajouté quelques gouttes de brome. Le titane ressort du bain avec un aspect très brillant (37).

Une particularité remarquable de ces méthodes d'oxydation de surface du titane métallique est la formation de films d'interférence.

En effet, on arrive à former des films d'oxyde très minces qui n'absorbent qu'une partie de la lumière. Il peut donc y avoir interférence entre la lumière réfléchie par le métal et celle réfléchie par le dépôt (cf. fig. II.4). Le titane peut donc ainsi passer par de multiples irisations et sa couleur indique l'épaisseur du dépôt d'oxyde.

Au delà d'une certaine épaisseur, l'absorption de la lumière dans le film est totale, et la couleur est alors seulement définie par la stoechiométrie et l'orientation cristallographique de l'oxyde.

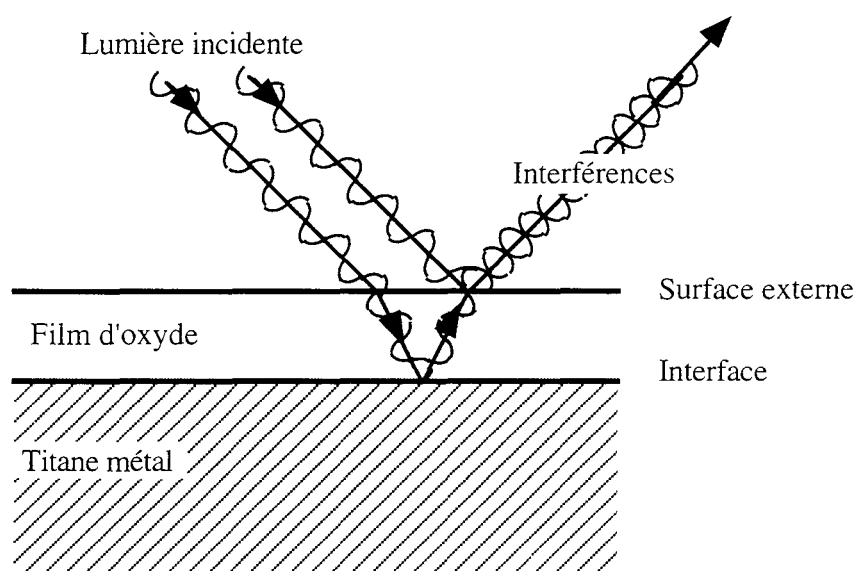


Fig. II.4 : formation d'interférences entre une surface de titane métallique et le mince film d'oxyde qui la recouvre

2) Oxydation thermique.

Il est très difficile de contrôler par cette méthode l'épaisseur et l'adhérence du film, la stoechiométrie des oxydes formés et leur phase cristallographique.

Les paramètres importants sont la température de calcination, la pression d'oxygène, le temps de calcination et les conditions de refroidissement. (38)-(40). Sans entrer dans les détails des mécanismes de formation des films d'oxyde, on peut faire les observations suivantes :

- La température de transition anatase-rutile est de l'ordre de 750°C et l'anatase est la forme thermodynamiquement stable à basse température. Tout chauffage à une température supérieure devrait conduire à la formation de rutile, ce que nous voulons éviter.
- La pression d'oxygène influence l'absorption des atomes d'oxygène dans le réseau métallique et donc la stoechiométrie des oxydes formés.
- L'épaisseur du dépôt est contrôlée par le temps et la température de calcination.
- Lorsqu'on opère à de temps de calcination trop long, il se forme entre le métal et le film de TiO₂ une couche de TiO sous forme pulvérulente et l'adhérence en est très affectée

Nous avons effectué un essai en chauffant un fragment de grille de titane Rigidrain 6 fournie par GANTOIS, en présence d'air dans un four à moufles.

Après 4 heures de chauffage à 500°C et à pression atmosphérique, l'échantillon présente une couleur bleu roi et un aspect brillant caractéristique de la formation de film d'interférence. Nous avons ainsi montré qu'il est possible de recouvrir le titane d'un film d'oxyde très adhérent par oxydation thermique.

Cependant, l'ajustement optimal de tous les paramètres évoqués ci-dessus et l'analyse des échantillons nécessite un matériel dont nous ne disposons pas. De plus, la littérature semble indiquer que la phase cristallographique rutile est le plus souvent obtenue par cette méthode.

Nous pensons donc que l'oxydation thermique nécessite un matériel trop lourd et risque de donner des résultats aléatoires.

3) Anodisation électrochimique.

L'oxydation anodique du titane peut être effectuée en milieu sulfurique 1 M en utilisant une contre électrode de platine (41)(42). La tension anodique est de quelques dizaines de volts et le temps de maintien de quelques secondes. L'épaisseur du film d'oxyde varie linéairement avec la tension anodique ($e = \alpha V$, avec $\alpha = 27 \text{ A/V}$)

La caractérisation des films d'oxyde ainsi obtenus a été effectuée par Arsov et al (43). Ils ont déterminé la phase cristallographique et l'épaisseur des films en fonction de la tension anodique et du temps de maintien, dans une solution d'acide sulfurique 1 M et à 20°C (cf. fig. II.5).

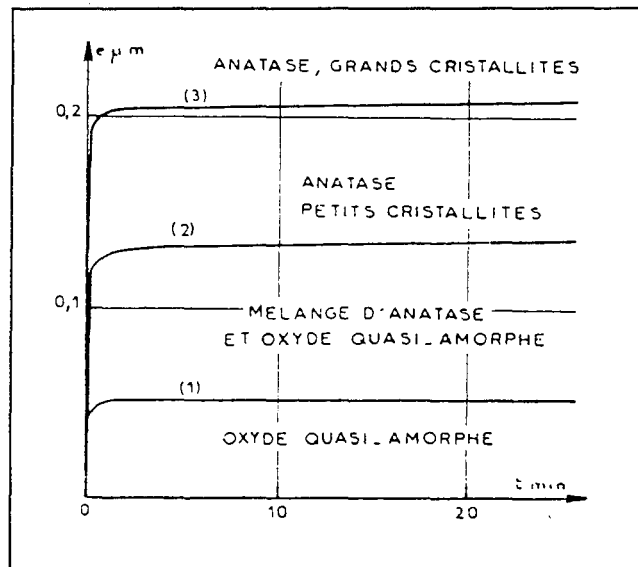


Fig. II.5 : caractérisation des films obtenus par anodisation électrochimique du titane, pour des tensions anodiques de : 20V (1); 50V (2); 80V (3).

On remarque tout d'abord que l'épaisseur maximale du film est obtenue très vite, après environ une minute. Cette épaisseur varie, suivant la tension, de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. La valeur de la tension anodique d a une influence sur la cristallinité des films :

- $d \leq 20 \text{ V}$: oxyde quasi amorphe
- $20\text{V} \leq d \leq 50 \text{ V}$: mélange d'anatase et d'oxyde quasi-amorphe
- $50\text{V} \leq d \leq 80 \text{ V}$: anatase sous forme de petits cristallites
- $d \geq 80 \text{ V}$: anatase sous forme de grands cristallites

On voit qu'on peut obtenir la phase cristallographique anatase, qui est celle possédant les meilleures propriétés photocatalytiques. Un autre intérêt de cette méthode est de pouvoir contrôler précisément l'épaisseur du dépôt et la taille des cristaux à l'aide d'un seul paramètre, la tension anodique. Cependant, on peut quand même s'attendre à certains inconvénients en ce qui concerne l'application qui nous intéresse, à savoir la réalisation d'un catalyseur supporté :

- Arsov et coll. ont évoqué la possibilité d'inclusion d'anions SO₄²⁻ provenant du bain électrolytique dans le réseau cristallin de l'oxyde. Nous avons déjà vu que les impuretés du cristal agissaient comme centres de recombinaisons des paires e-/h+ photogénérées et induisaient une baisse du rendement quantique. On peut donc craindre que l'efficacité des catalyseurs supportés réalisés par oxydation anodique soit très affectée par ces inclusions.

- Cette méthode exige un équipement assez lourd, en particulier pour réaliser des catalyseurs supportés de grandes dimensions.

- Enfin le coût du support en titane peut s'avérer pénalisant. Les grilles de titane en métal perforé ou métal déployé se vendent à quelques milliers de francs le m².

4) Conclusion sur les méthodes d'oxydation directe.

L'oxydation thermique du titane ne permet pas d'agir simplement sur les caractéristiques de l'oxyde formé. De plus, il semble que la probabilité d'obtenir le TiO₂ sous forme de rutil soit la plus forte. Cette méthode ne convient donc pas pour l'application qui nous intéresse.

En revanche, l'oxydation anodique permet de contrôler la phase cristallographique, l'épaisseur et la morphologie du dépôt, à l'aide du seul paramètre tension anodique. L'adhérence entre le film et le dépôt est de plus très bonne.

Cette dernière méthode semble donc très intéressante, mais aussi très coûteuse, surtout si on doit réaliser des catalyseurs supportés de grande dimension. Elle ne pourra donc être mise en application que si on met en évidence des propriétés photocatalytiques particulièrement bonnes pour les dépôts ainsi formés.

Une étude technico-économique de ce procédé pourrait être envisagée. Ne disposant pas du matériel nécessaire, nous préférons toutefois nous tourner vers des méthodes moins onéreuses et plus simples à mettre en oeuvre.

Cependant, l'ajustement optimal de tous les paramètres évoqués ci-dessus et l'analyse des échantillons nécessite un matériel dont nous ne disposons pas. De plus, la littérature semble indiquer que la phase cristallographique rutile est le plus souvent obtenue par cette méthode.

Nous pensons donc que l'oxydation thermique nécessite un matériel trop lourd et risque de donner des résultats aléatoires.

3) Anodisation électrochimique.

L'oxydation anodique du titane peut être effectuée en milieu sulfurique 1 M en utilisant une contre électrode de platine (41)(42). La tension anodique est de quelques dizaines de volts et le temps de maintien de quelques secondes. L'épaisseur du film d'oxyde varie linéairement avec la tension anodique ($e = \alpha V$, avec $\alpha = 27 \text{ A/V}$)

La caractérisation des films d'oxyde ainsi obtenus a été effectuée par Arsov et al (43). Ils ont déterminé la phase cristallographique et l'épaisseur des films en fonction de la tension anodique et du temps de maintien, dans une solution d'acide sulfurique 1 M et à 20°C (cf. fig. II.5).

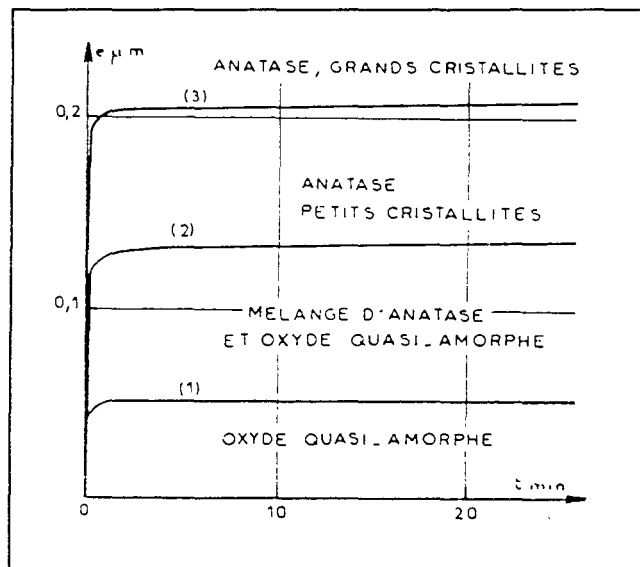


Fig. II.5 : caractérisation des films obtenus par anodisation électrochimique du titane, pour des tensions anodiques de : 20V (1); 50V (2); 80V (3).

On remarque tout d'abord que l'épaisseur maximale du film est obtenue très vite, après environ une minute. Cette épaisseur varie, suivant la tension, de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. La valeur de la tension anodique d a une influence sur la cristallinité des films :

$d \leq 20 \text{ V}$: oxyde quasi amorphe

$20\text{V} \leq d \leq 50 \text{ V}$: mélange d'anatase et d'oxyde quasi-amorphe

$50\text{V} \leq d \leq 80 \text{ V}$: anatase sous forme de petits cristallites

$d \geq 80 \text{ V}$: anatase sous forme de grands cristallites

On voit qu'on peut obtenir la phase cristallographique anatase, qui est celle possédant les meilleures propriétés photocatalytiques. Un autre intérêt de cette méthode est de pouvoir contrôler précisément l'épaisseur du dépôt et la taille des cristaux à l'aide d'un seul paramètre, la tension anodique. Cependant, on peut quand même s'attendre à certains inconvénients en ce qui concerne l'application qui nous intéresse, à savoir la réalisation d'un catalyseur supporté :

- Arsov et coll. ont évoqué la possibilité d'inclusion d'anions SO₄²⁻ provenant du bain électrolytique dans le réseau cristallin de l'oxyde. Nous avons déjà vu que les impuretés du cristal agissaient comme centres de recombinaisons des paires e⁻/h⁺ photogénérées et induisaient une baisse du rendement quantique. On peut donc craindre que l'efficacité des catalyseurs supportés réalisés par oxydation anodique soit très affectée par ces inclusions.

- Cette méthode exige un équipement assez lourd, en particulier pour réaliser des catalyseurs supportés de grandes dimensions.

- Enfin le coût du support en titane peut s'avérer pénalisant. Les grilles de titane en métal perforé ou métal déployé se vendent à quelques milliers de francs le m².

4) Conclusion sur les méthodes d'oxydation directe.

L'oxydation thermique du titane ne permet pas d'agir simplement sur les caractéristiques de l'oxyde formé. De plus, il semble que la probabilité d'obtenir le TiO₂ sous forme de rutil soit la plus forte. Cette méthode ne convient donc pas pour l'application qui nous intéresse.

En revanche, l'oxydation anodique permet de contrôler la phase cristallographique, l'épaisseur et la morphologie du dépôt, à l'aide du seul paramètre tension anodique. L'adhérence entre le film et le dépôt est de plus très bonne.

Cette dernière méthode semble donc très intéressante, mais aussi très coûteuse, surtout si on doit réaliser des catalyseurs supportés de grande dimension. Elle ne pourra donc être mise en application que si on met en évidence des propriétés photocatalytiques particulièrement bonnes pour les dépôts ainsi formés.

Une étude technico-économique de ce procédé pourrait être envisagée. Ne disposant pas du matériel nécessaire, nous préférons toutefois nous tourner vers des méthodes moins onéreuses et plus simples à mettre en oeuvre.

II. 2. 2. Fixation de TiO₂ commercial sur un support.

1) Remarques générales. Choix du support.

Le TiO₂ est disponible sous forme de fine poudre (diamètre de particules de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres) chez divers fabricants. La phase cristallographique et la pureté du TiO₂ varient suivant les fournisseurs et le mode de préparation.

Parmi ces produits commerciaux on reconnaît généralement le P25 fabriqué par Degussa comme ayant les meilleures propriétés photocatalytiques, probablement grâce à sa pureté. Le Hombikat UV 100 apparaît également comme un photocatalyseur prometteur.

Il est intéressant de réaliser des catalyseurs supportés à partir de TiO₂ dont on connaît bien les caractéristiques cristallographiques, morphologiques (diamètre de particules, aire spécifique, porosité...) et l'activité photocatalytique.

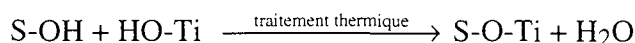
Il s'agit donc ici de développer une adhésion, qui peut être de nature mécanique, électrostatique ou chimique, entre un support et un dioxyde de titane pulvérulent.

Cette adhérence ne peut être obtenue que si on a un *contact intime entre le TiO₂ et le support..* Ceci est obtenu si l'un ou l'autre des matériaux mis en contact est sous forme liquide. On peut par exemple utiliser un adhésif liquide pour fixer la poudre sur un support, mais l'idéal serait de mettre le dépôt précurseur de TiO₂ sous la forme d'un liquide qui mouille correctement le support. Or le TiO₂ est insoluble dans la plupart des solvants; on devra donc se contenter de le mettre en suspension dans un solvant compatible avec le support choisi.

On peut espérer, avec un agent complexant tel que l'acétylacétone, une attaque partielle du TiO₂ afin d'obtenir un sol colloïdal. Cependant, il est également important de ne pas introduire d'impuretés dans le dépôt et on opérera donc de préférence en mettant le TiO₂ en suspension dans de l'eau déminéralisée et en déposant cette suspension en film mince sur le support.

La finesse des particules de dioxyde de titane permet d'envisager la possibilité de *forces électrostatiques entre le dépôt et le support.*

On peut également envisager l'existence de *liaisons chimiques*, en particulier, si le support est également un oxyde, la formation de ponts oxygène via les groupements hydroxyles de surface (symbolisés S-OH).



La nature du support est donc primordiale si on veut avoir un dépôt adhérent.

La silice, SiO₂, est un support intéressant du fait de ses propriétés de surface. Elle est recouverte de substances chimisorbées ou physisorbées (cf. fg II.6) qui peuvent faciliter une attraction électrostatique ou chimique avec un dépôt de TiO₂. On trouve en effet des groupements silanols, des ponts siloxanes et des molécules d'eau physisorbées en surface.

Les groupements OH (silanols) sont particulièrement intéressants pour la formation de ponts oxygènes Si-O-Ti. On peut, de plus, modifier l'état de surface de la silice par des traitements chimiques afin d'augmenter la densité de groupement OH. (cf. fig. II.7).

La formation des ponts oxygènes sera ensuite favorisée par un traitement thermique à une température où les groupements silanols commencent à se décomposer. (cf. fig. II.8)

On peut également agir sur la charge de surface de la silice en la traitant avec une solution de pH approprié (la silice est chargée positivement à pH acide, négativement à pH basique), afin de faciliter l'apparition d'une attraction électrostatique avec le TiO₂.

La silice permet donc le développement d'une adhésion chimique ou électrostatique avec le dioxyde de titane.

C'est également un support attractif du fait de son utilisation courante et de son prix raisonnable. On trouve en effet de la silice dans tous les types de verre, depuis le verre ordinaire jusqu'au Pyrex, disponibles sous forme de plaques, de tubes, d'épaisseur et de dimension variées. On trouvera plus couramment le verre ordinaire sous forme de plaques et le Pyrex sous forme de tubes.

La silice laisse passer les rayonnements ultraviolets de longueur d'onde supérieure à 200 nm. Le Pyrex et le verre ordinaire laissent passer les ultraviolets de longueur d'onde supérieure à 300 et 350 nm respectivement

On peut donc envisager, si on travaille avec une lampe de lumière noire émettant à 365 nm, ce qui convient parfaitement pour la photocatalyse, d'éclairer le dépôt 'par l'extérieur', à travers le support. Ceci peut se révéler utile du point de vue de l'utilisation optimale de l'énergie lumineuse dans certaines configurations.

En revanche, si on souhaite utiliser une lampe à vapeur de mercure émettant à 254 nm, il est alors impératif d'utiliser un support en silice, ce qui augmente considérablement le coût du réacteur.

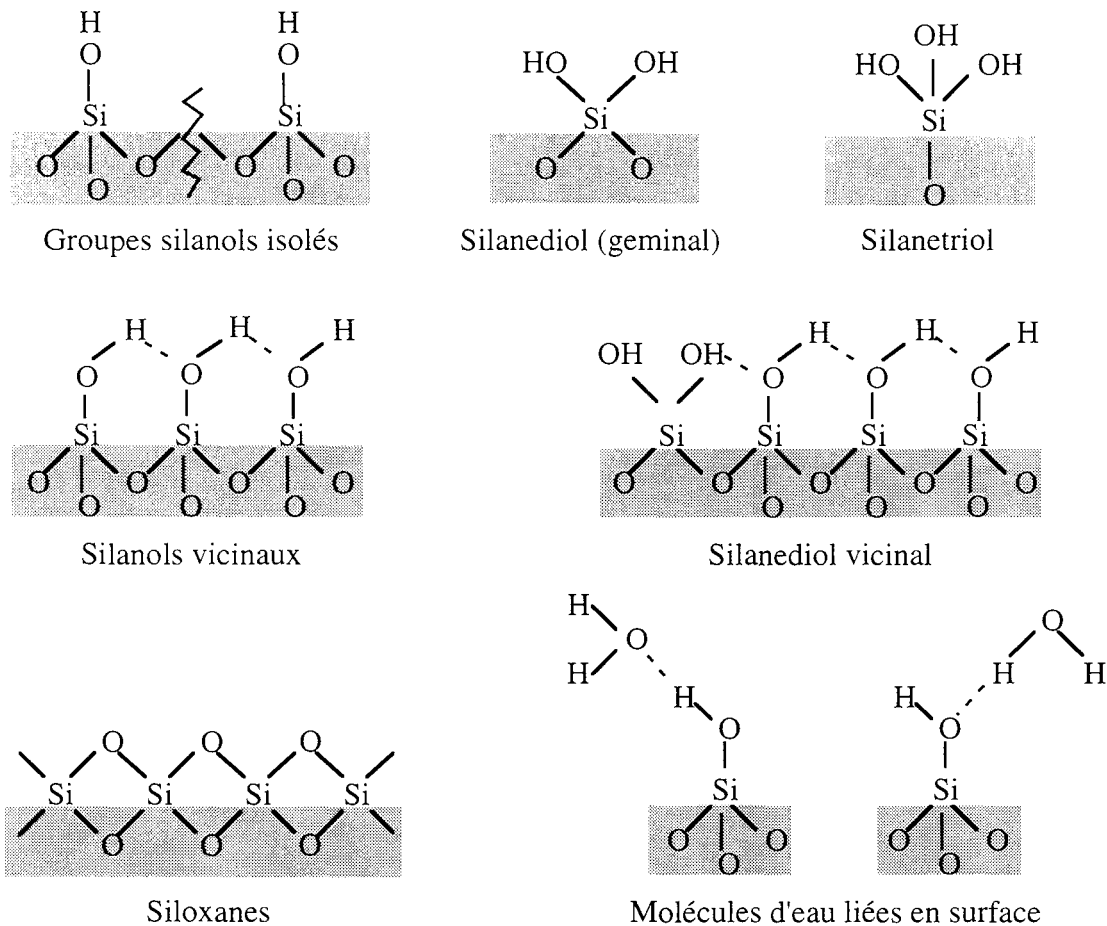


Fig II.6 : propriétés de surface de la silice

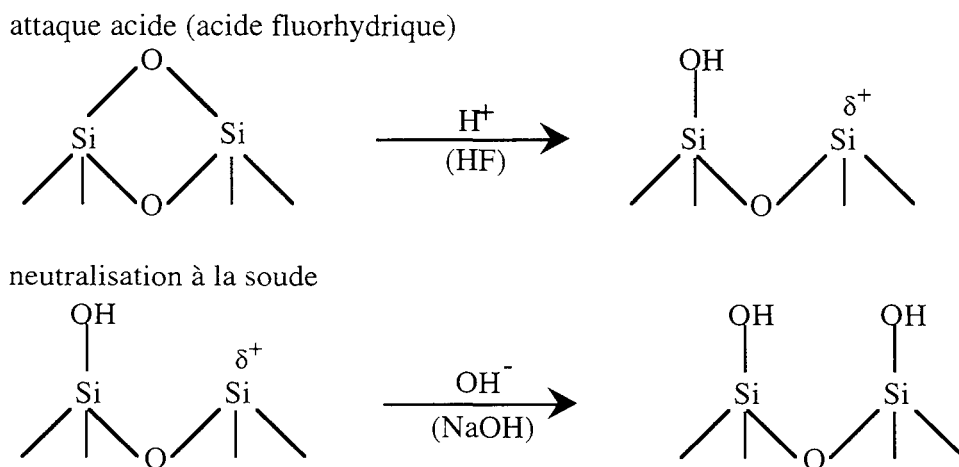
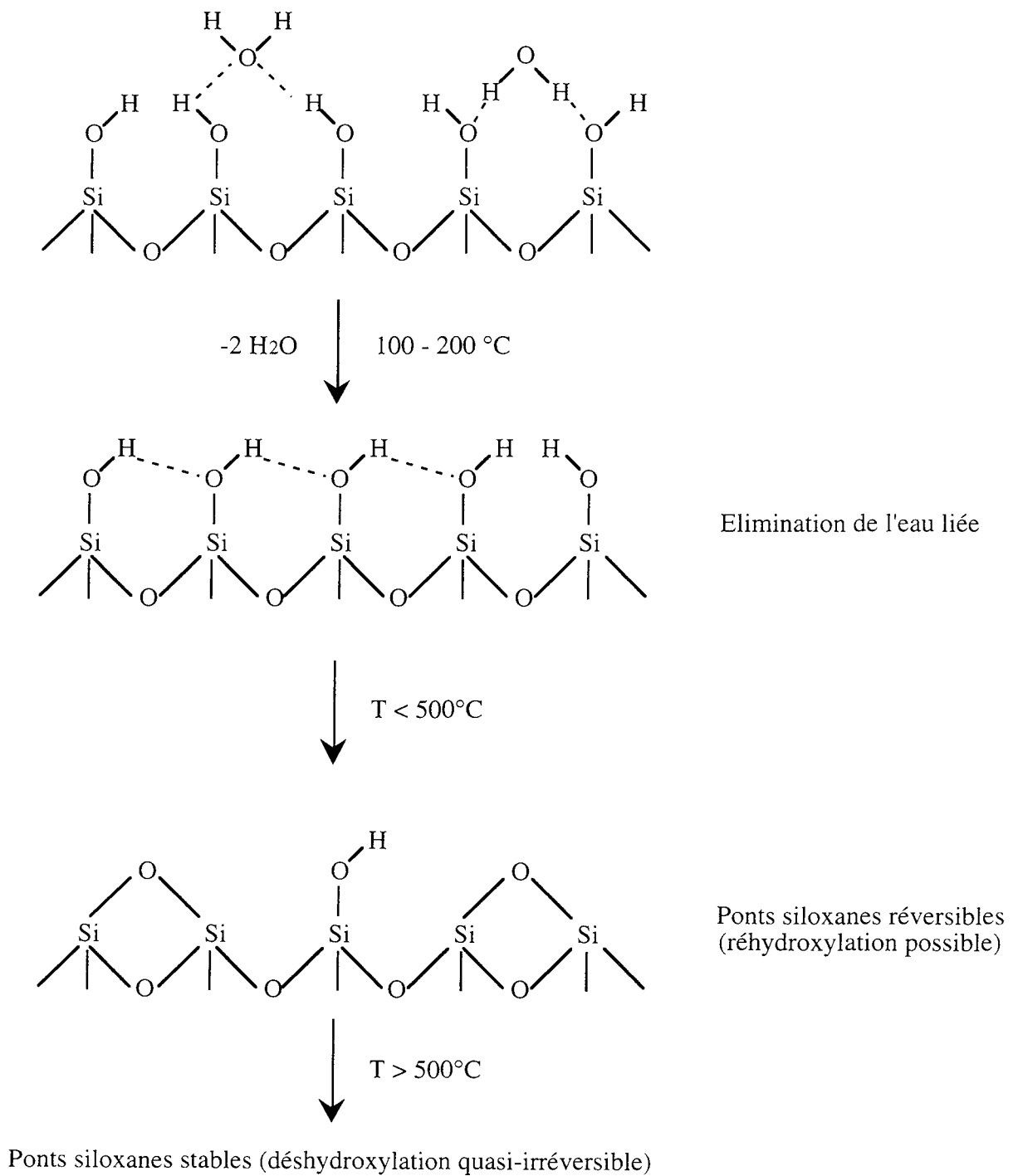


Fig II.7 : traitement chimique : il s'agit d'augmenter le nombre de groupements OH en surface.



Fg II.8 : Traitement thermique de la Silice

2) Méthodes de réalisation d'un catalyseur supporté à partir de TiO₂ commercial.

Les remarques effectuées ci-dessus permettent de déterminer plusieurs voies pour fixer le TiO₂ commercial sur un support.

a) Fixation par adhésion mécanique.

Les agrégats de particules de TiO₂ présentent une bonne porosité et on peut donc les fixer sur un support au moyen d'un adhésif liquide. Nous avons choisi de fixer le TiO₂ au moyen d'une résine photopolymérisable qui peut soit jouer le rôle d'adhésif, soit être employée directement comme une matrice support. L'emploi d'une telle résine nous permet en effet d'utiliser la technique de stéréolithographie laser ou SPL afin de réaliser des configurations de support tridimensionnelles très complexes et présentant un rapport surface sur volume très élevé (44). Les objets de SPL sont réalisés à partir de résines acryliques (le Diacryl 101 est le plus couramment employé), dans lesquelles on incorpore des amorceurs de polymérisation photochimique et thermique. En sortant de la cuve de SPL, ces objets ne sont pas complètement polymérisés en surface car la photopolymérisation est inhibée par l'oxygène. Ils présentent un aspect gluant du au monomère résiduel. Il est donc possible de "saupoudrer" ces supports avec du TiO₂ afin que les grains de catalyseur viennent s'incruster en surface. On effectue ensuite un traitement thermique (quelque heures à 150 °C), afin de polymériser la couche de surface et de fixer les grains de TiO₂ (cf. fig. II.9). Contrairement au cas précédent, ce traitement thermique ne doit pas entraîner de problèmes d'interdiffusion, le TiO₂ et la résine étant de structure très différente

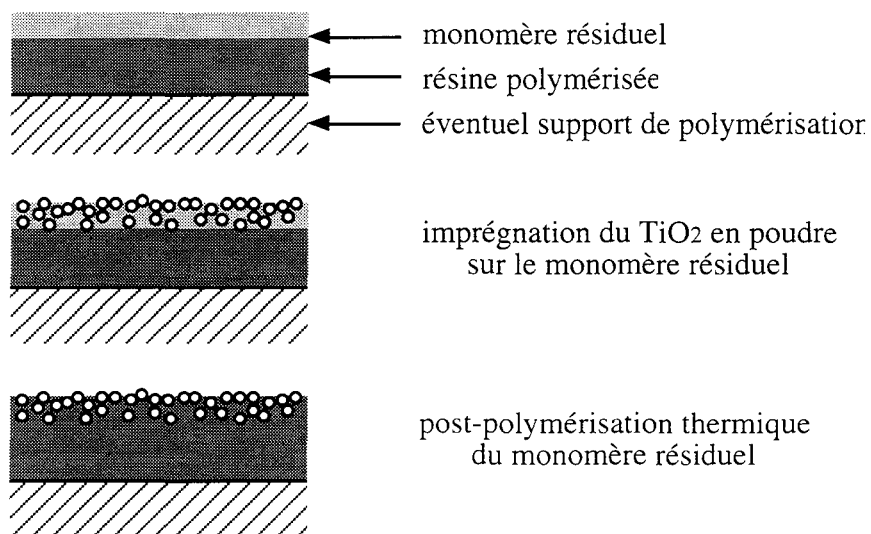


fig. II.9 : Imprégnation de TiO₂ sur un support polymère.

On peut également imaginer de charger la résine monomère en TiO₂ et de réaliser ensuite un objet de SPL avec la résine chargée. La couche de monomère résiduelle peut ensuite être

dissoute dans l'alcool afin de "révéler" les grains de TiO₂ qui affleureront en surface (cf. fig. II.10).

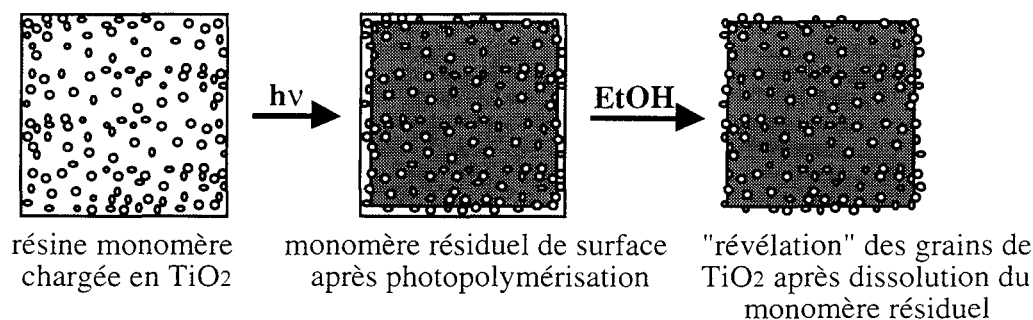


Fig. II.10 : réalisation d'un catalyseur supporté par photopolymérisation d'une résine chargée en dioxyde de titane.

Cette méthode présente le double avantage d'une bonne adhésion entre le dépôt et le support et d'une grande souplesse quand à la configuration du support. On peut réaliser facilement des catalyseurs ayant un rapport surface sur volume élevé et donc obtenir des systèmes compacts. Cependant, certains points demeurent délicats :

- il est difficile de saupoudrer le TiO₂ de façon uniforme et reproductible, sans former de gros agglomérat avec le monomère. L'emploi de buses de pulvérisation serait nécessaire pour répartir le TiO₂ régulièrement.

- la résine monomère ne peut être chargée en TiO₂ au delà de 30%, car le TiO₂ absorbe et rétrodiffuse une partie de la lumière nécessaire à la photopolymérisation et on ne peut plus réaliser d'objets suffisamment précis.

- il est possible que le TiO₂ illuminé induise des réactions de dégradation photocatalytique de la résine polymère, et donc un vieillissement prématuré du catalyseur supporté.

b) Fixation par adhésion électrostatique.

On choisit dans ce cas le verre ordinaire ou le Pyrex comme support. Le TiO₂ est mis en suspension dans de l'eau déminéralisée afin d'assurer un bon contact avec le support. Une concentration de 4 grammes par litre permet d'obtenir un dépôt mince tout en ayant un bon taux de recouvrement.

On charge le TiO₂ positivement en acidifiant la suspension avec HNO₃. On choisit cet acide car le contre ion NO₃⁻ n'a pas d'effet inhibiteur marqué sur l'efficacité photocatalytique (6). Ce traitement à l'acide permet, de plus, de stabiliser la suspension par peptisation : les particules chargées se repoussent mutuellement et ne sédimentent pas. Le pH optimal de stabilisation d'une suspension de TiO₂ Degussa P25 est pH = 3.

Le verre servant de support est chargé négativement par un traitement à la soude 5 M à

chaud (cf. fig. II.11). Les cristaux de soude en excès sont ensuite éliminés par un rinçage à l'eau déminéralisée.

La suspension est déposée en film mince sur le support, on égoutte le trop plein de suspension, puis on laisse évaporer l'eau.

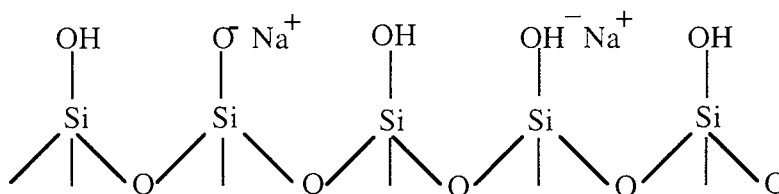
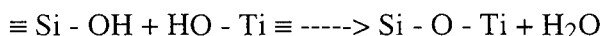


Fig. II.11 : silice chargée négativement en surface après traitement à la soude.

c) Fixation par adhésion chimique.

On choisit comme précédemment le verre ordinaire ou le Pyrex comme support. L'adhésion chimique se développe entre les groupements OH de la surface du TiO₂ et de la silice.



On traite le support par un bain d'acide fluorhydrique 10% (temps de maintien 1/2 heure) et on neutralise en rinçant dans la soude 5 M pour augmenter la densité de groupements OH de surface (cf. fig. 7).

Comme précédemment, le TiO₂ est mis en suspension dans l'eau déminéralisée à une concentration de 4 g/l et cette suspension est stabilisée à pH = 3 par ajout d'acide nitrique. Cette stabilisation n'a ici d'autre objet que de garantir une répartition uniforme des particules et d'éviter la formation de gros agrégats lorsqu'on dépose la suspension en film mince sur le support.

On calcine ensuite l'ensemble à 450 °C pendant quatre heures afin de décomposer les OH de surface et de former des ponts oxygène entre les atomes de silicium et de titane. On ne doit pas augmenter la température ni le temps de calcination car sinon il se produit à la fois une déshydroxylation irréversible du catalyseur et une interdiffusion de la silice et du dioxyde de titane, phénomènes tous deux préjudiciables à l'activité photocatalytique.

Notons qu'on peut également utiliser le traitement thermique dans le cas précédent pour renforcer l'adhésion électrostatique, car il existe toujours des groupements OH sur la silice et le TiO₂, même sans traitement préalable.

II.2.3. Méthode sol-gel. (45) (46)

Nous avons envisagé de réaliser un catalyseur supporté en synthétisant directement le TiO₂ que nous voulons déposer.

1) Principe

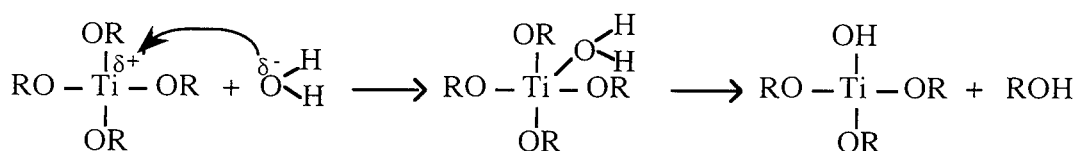
La méthode sol-gel consiste à synthétiser le dépôt catalytique par hydrolyse et condensation d'un précurseur constitué d'un atome central de titane entouré de ligands organiques. On obtient un polymère inorganique qui est en fait un réseau d'atomes de titanes reliés par des ponts oxygène. Ce polymère est, suivant les conditions expérimentales, soit un gel compact, soit un sol colloïdal ou suspension de particules de polymère. Une opération de calcination permet ensuite d'obtenir le dioxyde de titane cristallin.

2) Description de la méthode.

a) Les réactions.

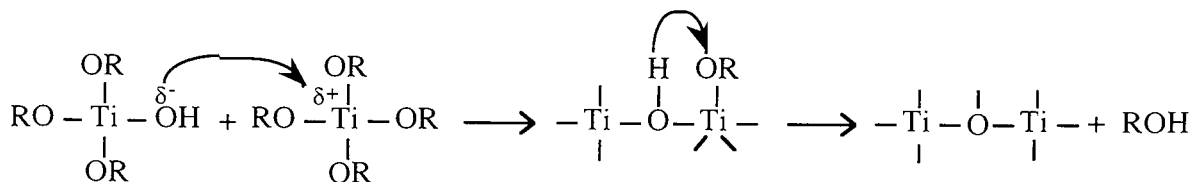
La synthèse du gel a lieu en deux étapes. On va d'abord hydrolyser le précurseur, le tétraisopropoxyde de titane ou TTIP. Cette hydrolyse a lieu en milieu alcoolique (on emploie l'éthanol absolu comme solvant) et en présence d'acide (on acidifie avec de l'acide nitrique).

Réaction d'hydrolyse (R = C₃H₇) :



Les molécules de TTIP partiellement hydrolysées vont ensuite se condenser pour former des ponts oxygène entre les atomes de titane.

Réaction de condensation :



La condensation de deux molécules de précurseur peut se faire soit entre deux groupes OH avec élimination d'une molécule d'eau, soit entre un groupe OH et un groupe alcoxy OR avec élimination d'une molécule d'alcool. C'est ce dernier type de polymérisation qui est favorisée car le groupe OR se protone plus facilement que le groupe OH s'élimine donc plus

facilement. Les condensations successives forment donc peu à peu le réseau d'oxyde ou polymère inorganique. On assiste alors à une gelation progressive du milieu réactionnel. Notons qu'il reste sur le gel, en fin de polymérisation, des groupements hydroxyles n'ayant pas été engagés dans des réactions de condensation et qui pourront servir à développer une adhésion chimique.

b) Paramètres influant sur la structure et les propriétés des gels.

rôle de l'acide (47) :

L'acide catalyse l'étape d'hydrolyse. En effet, le départ d'un groupement OR de la molécule de précurseur sera facilité si il a tendance à capter un proton H⁺ de la solution.

L'acide inhibe les réactions de condensation. L'attaque de $\equiv \text{Ti} - \text{OH}$ est lente car il est attaché à une chaîne polymère. Si on est en milieu acide, il y a une chance pour qu'il soit protoné avant d'atteindre le monomère $\text{RO} - \text{Ti} \equiv$. Cette forme protonée $\equiv \text{Ti} - \text{OH}_2^+$ sera alors repoussé par $\text{RO} - \text{Ti}^{\delta+} \equiv$. Comme les H⁺ sont beaucoup plus mobiles que les $\equiv \text{Ti} - \text{OH}$, cela arrive fréquemment. Cette inhibition ne se produit pas pour l'étape d'hydrolyse, car l'attaque par H₂O est beaucoup plus rapide que l'attaque par $\equiv \text{Ti} - \text{OH}$.

La quantité d'acide qui est introduite dans le milieu réactionnel, et en particulier le rapport nombre de moles de TTIP / nombre de moles d'acide, noté n, permet donc de contrôler la vitesse de polymérisation afin d'éviter que le gel ne prenne en masse. On désire en effet que le gel reste, dans un premier temps, sous forme suffisamment fluide pour pouvoir réaliser l'imprégnation du support. La polymérisation pourra ensuite s'achever sur le support.

L'acide stabilise le milieu si on a un sol colloïdal. De même qu'avec une suspension aqueuse de TiO₂ commercial (cf. II.2.2.), les particules de polymères sont chargées positivement en milieu acide et se repoussent mutuellement sans coalescer ni précipiter.

quantité d'eau ajoutée pour l'hydrolyse

Le rapport $n = \text{nombre de moles d'eau} / \text{nombre de moles de TTIP}$ est également un paramètre important. Plus le nombre de moles d'eau est élevé, plus l'hydrolyse du précurseur est complète. On a donc très peu de groupements OR restant sur les molécules de précurseur et donc moins de possibilités de polymérisation entre les groupements OR et OH de deux molécules de précurseur. Les chaînes polymère sont donc moins longues et moins ramifiées et auront moins tendance à se condenser entre elles afin de former un gel monobloc.

Un rapport n faible, (entre 1 et 20), conduira donc plutôt à un gel monobloc. Ceci n'est pas souhaitable si on désire déposer le gel sur un support, car la forte viscosité du milieu rend plus difficile l'étape de déposition.

Un rapport n élevé, ($n > 100$), permet d'obtenir un sol colloïdal. Les particules de polymère seront d'autant plus petites que n est grand. On a ainsi une aire spécifique accrue pour le catalyseur.

dilution du milieu :

La concentration initiale C du précurseur dans l'éthanol influe également sur la structure du polymère formé. Si C est élevé, la probabilité de former de gros agrégats de polymères ou un gel monobloc est plus grande. Si C est faible, on aura tendance à former des particules de polymère plus petites et donc un sol colloïdal. Plus C est faible, plus les particules seront dispersées et meilleure sera leur répartition sur le support. On aura donc un dépôt plus homogène. On ne doit cependant pas trop diluer afin de conserver un taux de recouvrement satisfaisant du support.

méthode de déposition du gel :

On dépose le gel en film mince en trempant le support et en laissant s'égoutter le trop-plein. La vitesse à laquelle on trempe le support et la fluidité du gel déterminent la finesse du film. Plus la vitesse est élevée et le gel fluide, plus le film est fin.

Cette étape est plus délicate qu'il n'y paraît car le gel fluide n'est pas stable. En effet, la polymérisation se poursuit et le milieu se densifie progressivement. Il faut donc le déposer à un moment bien précis qui correspond à une fluidité optimale. La polymérisation est alors incomplète mais se poursuivra sur le support. Si on dépose trop tôt, la polymérisation n'est pas amorcée et ne pourra pas se développer convenablement et s'achever sur le support. Si on attend trop, le gel est trop visqueux pour former un film.

Il faut donc faire des essais préalables afin de déterminer ce moment optimal, qui dépend des proportions du mélange réactionnel et du mode opératoire.

Le fait de déposer un gel fluide qui se solidifie ensuite permet un bon ancrage mécanique sur le support et facilite le développement d'autres forces d'adhésion.

nature du support :

Comme précédemment, (cf. II.2.2.), la silice paraît adaptée pour développer des liaisons électrostatiques et chimiques avec le gel qui possède, comme le TiO₂ commercial, de nombreux groupements hydroxyles. Ces groupements sont les OH résiduels qui n'ont pas été engagés dans des réactions de condensation.

On peut également favoriser d'avantage l'ancrage mécanique du gel en le déposant sur un support plus poreux, ou bien augmenter la porosité du verre servant de support par un traitement à l'acide fluorhydrique. Il faut cependant être prudent quand aux supports présentant de nombreux macropores, car ils seront autant de zones non irradiées par la lumière et donc inefficaces.

étape de calcination :

Cette étape a pour objet d'une part, d'évaporer les solvants et d'autre part, d'obtenir un

dioxyde de titane cristallin à partir d'un gel qui est amorphe à température ambiante.

L'élimination des solvants (EtOH, H₂O), qui gonflent le polymère induit un retrait volumique très important (de l'ordre de 50% et plus), particulièrement si on a un gel monobloc ou un dépôt épais. Il faut essayer au maximum de limiter ce phénomène car il fait diminuer le taux de recouvrement du support et provoque des craquelures dans le dépôt, d'où une perte d'adhérence.

Le gel formé à température ambiante est amorphe. Une calcination à une température comprise entre 100 et 650°C permet d'obtenir la phase cristallographique désirée, à savoir l'anatase. La calcination favorise également l'apparition de liaisons chimiques avec le support (cf. II.1.2.), en particulier la formation de ponts oxygènes via les groupes hydroxyles du gel et les groupes silanols de la silice.

Cependant, il convient de ne pas trop prolonger le temps de calcination et de ne pas trop élever la température, car on peut ensuite assister à un compactage du dépôt par frittage, qui rendrait le catalyseur moins accessible (problèmes de diffusion interne) et diminuerait son aire spécifique. De plus, une calcination prolongée favorise l'interdiffusion du dépôt et du support, ce que nous voulons éviter. Nous nous limiterons donc à quatre heures de calcination aux environs de 450 °C. Cette température n'est cependant peut-être pas assez élevée pour assurer une cristallisation totale des gels.

3) Intérêts de la méthode.

Le dépôt est obtenu sous forme liquide, on a donc un bon contact avec le support, ce qui favorise l'ancrage mécanique et le développement éventuel d'autres forces d'adhésion. De plus, la présence de groupements hydroxyles sur le gel synthétisé permet, lors du traitement thermique, la mise en place de liaisons chimiques entre le dépôt et un support de silice par exemple. L'association de ces deux mode d'adhésion, mécanique et chimique, laisse présager une excellente tenue du catalyseur supporté.

Un autre avantage offert par la méthode sol-gel est de pouvoir agir directement sur les caractéristiques du TiO₂ synthétisé en ajustant les conditions de préparation. Ainsi, il paraît possible d'augmenter les propriétés photocatalytiques en jouant sur la morphologie et la cristallinité, notamment en utilisant des techniques de calcination telle que le séchage supercritique, permettant d'obtenir des aérogels très poreux (48) (49) (50) (51). Ces méthodes sont toutefois très coûteuses et seraient difficile à appliquer pour une production de catalyseurs supportés à grande échelle.

II.3. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS SUPPORTES

Les catalyseurs supportés peuvent être caractérisés par des méthodes physiques, qui permettent d'étudier la phase cristallographique de TiO₂, sa texture, sa morphologie, sa dispersion sur le support, et de mesurer la lumière absorbée, ainsi que par des tests photocatalytiques qui permettent d'évaluer son activité.

On pourra ainsi établir une relation entre le mode de préparation, les propriétés physiques et l'efficacité photocatalytique.

On sera également amené à mettre au point un test pour mesurer l'adhérence entre le dépôt et le support. Le résultat de ces différents essais nous conduira à choisir le catalyseur supporté qui offre le meilleur compromis entre adhérence et activité photocatalytique.

II.3.1 Méthodes physiques

1) Rayons X

La répartition des raies de diffraction des rayons X par un cristal est caractéristique des atomes et de leur arrangement. **L'examen de ces spectres permet donc d'identifier la nature et la phase cristallographique d'un solide cristallin.**

L'analyse aux rayons X nous permet de vérifier, en particulier dans le cas où on utilise la méthode sol-gel pour synthétiser directement TiO₂, que le gel est bien cristallisé dans la phase anatase. La largeur des pics caractéristiques indique également le taux de cristallinité : plus le solide est cristallin et plus les raies sont fines.

2) Microscopie électronique et optique

Les examens au microscope permettent de visualiser la taille et la dispersion des agrégats de TiO₂ ainsi que le taux de recouvrement du support par le dépôt. Le microscope optique permet de visualiser l'échantillon par transmission et par réflexion alors que le microscope électronique à balayage travaille uniquement en réflexion.

Grossissement du microscope optique : 800

Grossissement du microscope électronique : 350 à 3500

3) Profilomètre

a) Principe

Nous disposons d'un profilomètre optique UBM équipé d'une sonde Microfocus. Cet appareil permet de rendre compte du relief d'un échantillon, avec une précision de $l = 0,5 \mu\text{m}$ pour les déplacements latéraux et $h = 0,1 \text{ à } 0,01 \mu\text{m}$ pour les déplacements verticaux.

Le principe (cf. fig. II.12) est de focaliser un faisceau laser à la surface de l'échantillon par déplacement de la lentille (3). Le faisceau réfléchi par l'échantillon est récupéré et passe dans un prisme (2). Lorsque le faisceau est correctement focalisé à la surface de l'échantillon, le faisceau réfléchi est divisé en deux parties égales par le prisme et les deux photodiodes (5) reçoivent le même signal. Le capteur de niveau (4) enregistre alors l'altitude de la lentille (3).

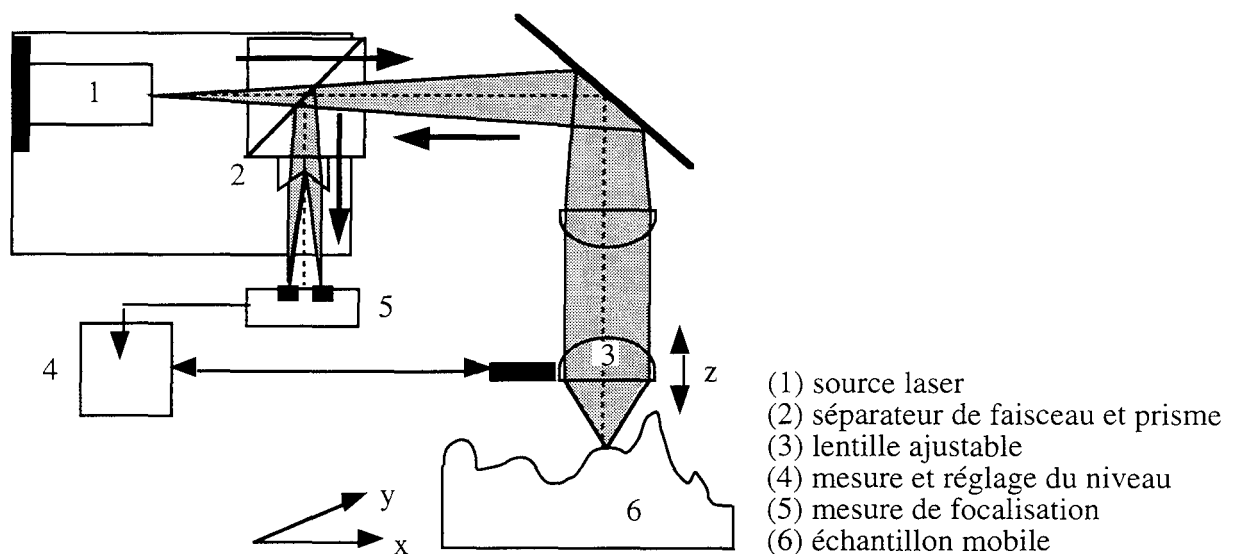


Fig. II.12: principe du profilomètre

On a ici une mesure précise du relief, que l'on ne peut avoir avec les observations au microscope. On obtient donc des informations supplémentaires sur la taille des agrégats de TiO₂ et sur la texture du dépôt en visualisant les catalyseurs en 3 dimensions.

En balayant la surface des échantillons on constitue des fichiers de points (profils 2D et 3D) sur lesquels le logiciel UBM peut effectuer un certain nombre de traitements. On peut ainsi calculer la surface développée des échantillons, ce qui donne une idée de l'aire spécifique des catalyseurs supportés. On peut également calculer des paramètres statistiques utiles à la caractérisation d'un état de surface.

Un des grands intérêts de cet appareil est donc de nous permettre d'effectuer un traitement quantitatif de l'état de surface de nos échantillons.

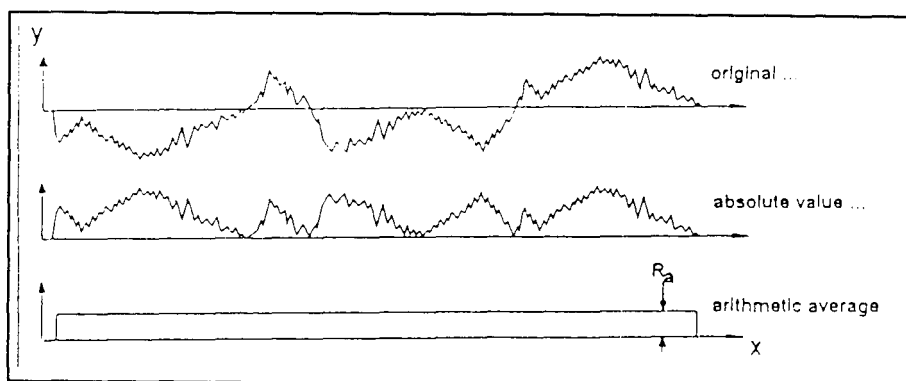
Parallèlement à ce fichier "profil", l'appareil enregistre également un fichier "réflexion", qui donne l'intensité lumineuse réfléchiée en chaque point de la surface balayée. Nous verrons quels renseignements nous pouvons tirer de ce deuxième fichier.

b) Paramètres de profilométrie

<u>Paramètre :</u>	<u>Notation :</u>	<u>Dimension</u>	<u>Caractérise :</u>
Rugosité	R _a	longueur	l'état de surface
Moyenne quadratique	R _q	longueur	l'état de surface
Amplitude maximale	ΔZ _{max}	longueur	les défauts ponctuels
Skewness	R _{sk}	sans dimension	la symétrie de la distribution des hauteurs
Curtosis	R _{ek}	sans dimension	la comparaison de la distribution des hauteurs avec une gaussienne
Surface développée	S _{dev}	% de l'aire de base de l'échantillon	l'aire spécifique de l'échantillon

Signification des paramètres statistiques calculés :

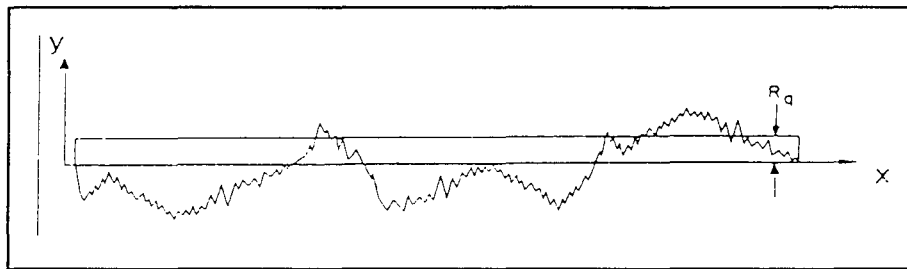
- R_a, écart moyen par rapport à l'altitude moyenne : $R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |z_i - z_{moy}|$



R_a est donc la moyenne arithmétique des valeurs absolues des hauteurs des points par rapport à la moyenne et peut être représentée par la hauteur du rectangle de même longueur et de même surface que le profil.

On l'appelle également CLA ("centre line average) ou AA (arithmetic average)

- R_q , moyenne quadratique :
$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |z_i - z_{moy}|^2}$$



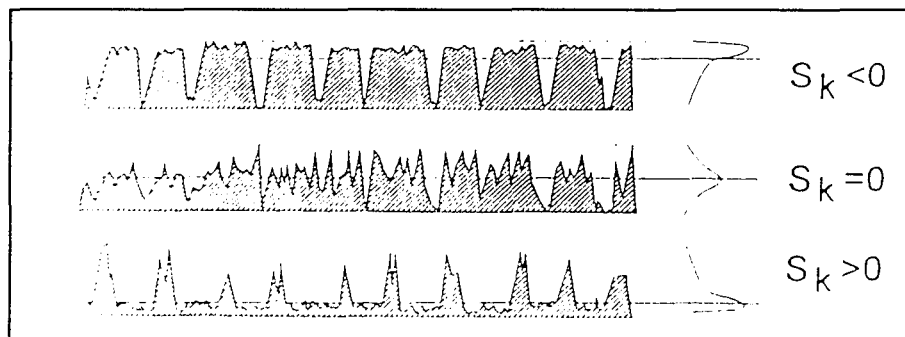
- S_k , skewness (noté également R_{sk}) :
$$S_k = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (z_i - z_{moy})^3 \right) / R_q^3$$

S_k caractérise la symétrie de la distribution des amplitudes par rapport à la moyenne

$S_k < 0$: motifs plutôt en creux

$S_k = 0$: distribution symétrique

$S_k > 0$: motifs plutôt en pics.



- *K*, *Curtosis* (noté également *R_{ek}*) :
$$R_{ek} = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (z_i - z_{moy})^4 \right) / R_q^4$$

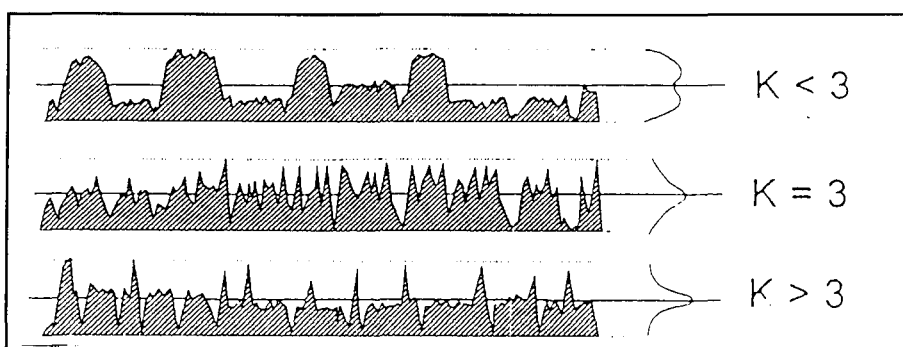
Le *Curtosis* compare l'aspect de la distribution des amplitudes avec l'aspect d'une distribution Gaussienne, pour laquelle *K* = 3.

K < 3 : distribution plus étalée

K = 3 : distribution gaussienne`

K > 3 : distribution plus resserrée, relief mou

K >> 3 : distribution plus resserrée, relief aigu



- ΔZ_{max} , différence de niveau maximale sur l'échantillon : $\Delta Z_{max} = \sup |z_i - z_j|$

- *S_{dev}* surface développée

On définit un certain maillage de l'échantillon en fixant la précision du balayage en x et en y. Les ponts de la surface de l'échantillon situés sur ce maillage définissent des polygônes. *S_{dev}* est la somme des aires de ces polygônes rapportée à l'aire de la base plane de l'échantillon.

c) Calculs sur surfaces filtrées

L'appareil peut effectuer tous les calculs détaillés précédemment sur des surfaces dites "filtrées". Le filtrage permet de fixer des seuils, puis de séparer les reliefs inférieurs et supérieurs au seuil (cf. fig. II.13).

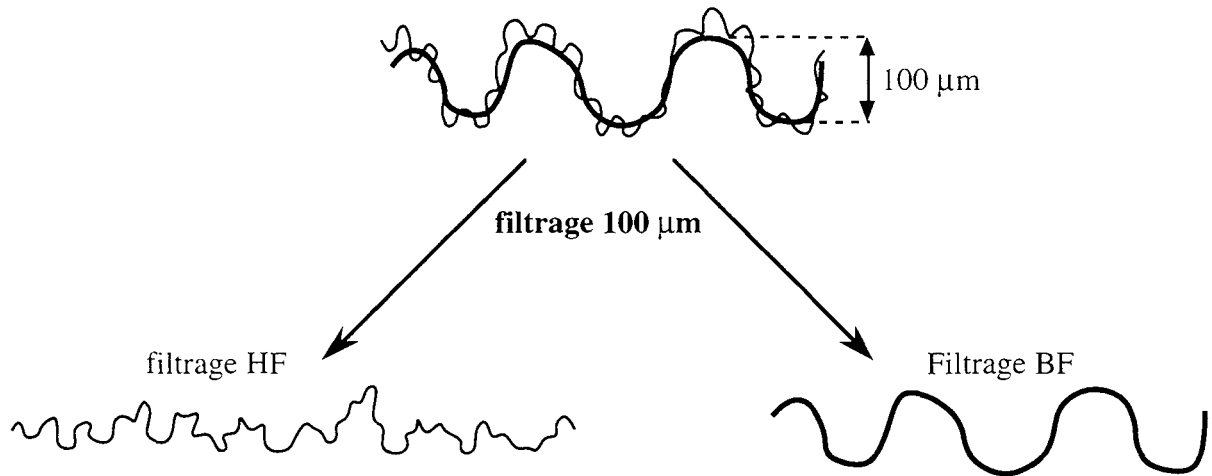


Fig. II.13 : principe du filtrage des profils : exemple d'un seuillage à 100 μm

Un filtrage haute fréquence (HF), conserve le relief plus petit que le seuil (la rugosité), et le filtrage basse fréquence (BF), conserve le relief plus grand que le seuil (les ondulations).

d) Exploitation des fichiers "réflexion".

Ce fichier donne l'intensité lumineuse réfléchie en chaque point de l'échantillon. En distinguant les intensités réfléchies, on peut distinguer deux matériaux différents, par exemple le TiO₂ et le verre.

Lorsqu'on visualise ces fichiers grâce à l'imagerie, on peut déterminer un seuil de réflexion départageant les deux substances. Notons que lors de la visualisation de la réflexion, il s'affiche une échelle en μm qui est en fait, à un coefficient multiplicateur près, une échelle des pourcentages de réflexion.

Après avoir déterminé un seuil S (en μm), on utilise le paramètre "taux de portance" pour calculer le taux de recouvrement du support par le catalyseur.

Lorsqu'on fixe un seuil S (en μm ou % réflexion), on effectue une troncature de la surface à cette hauteur. L'intersection du plan de troncature avec la surface nous donne une aire (aire de portance), qui est pour nous l'aire occupée par le catalyseur (cf. fig.II.14)

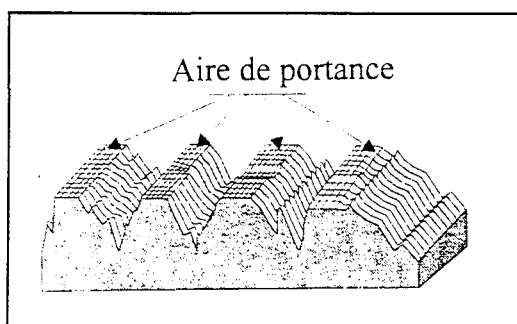


Fig. II.14 : troncature d'une surface à un niveau de coupe S

En ramenant cette aire à un pourcentage de la surface totale balayée, qui est la base de l'échantillon et donc l'aire totale du support, on obtient le taux de portance ou taux de recouvrement. Un exemple de calcul du taux de portance d'une surface sablée est donné fig. II.15.

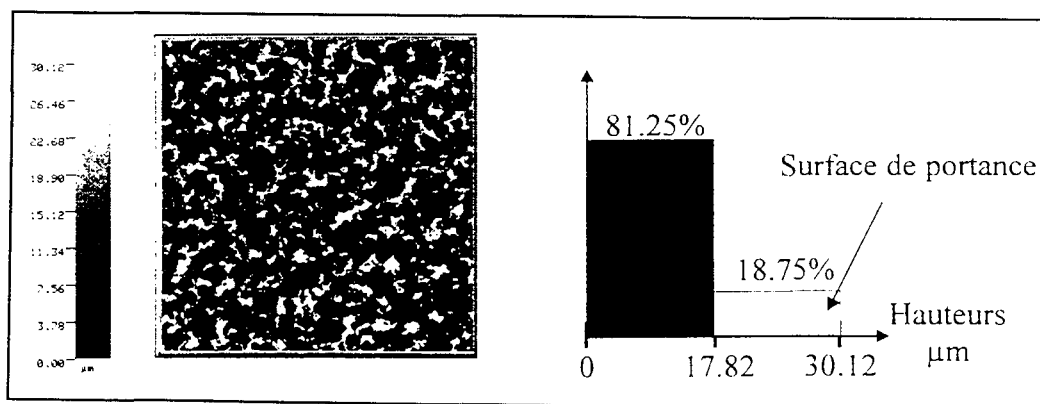


Fig.II.15 : Exemple de calcul du taux de portance

4) Spectrophotomètre avec sphère intégratrice

La sphère intégratrice est une sphère creuse revêtue intérieurement d'un enduit diffusant blanc, que l'on peut inclure dans le dispositif d'un spectrophotomètre classique. Suivant sa position par rapport au faisceau incident et à l'échantillon, on peut mesurer soit l'intensité lumineuse transmise T , soit l'intensité lumineuse réfléchi (réflexion spéculaire R_s et réflexion diffuse R_d).

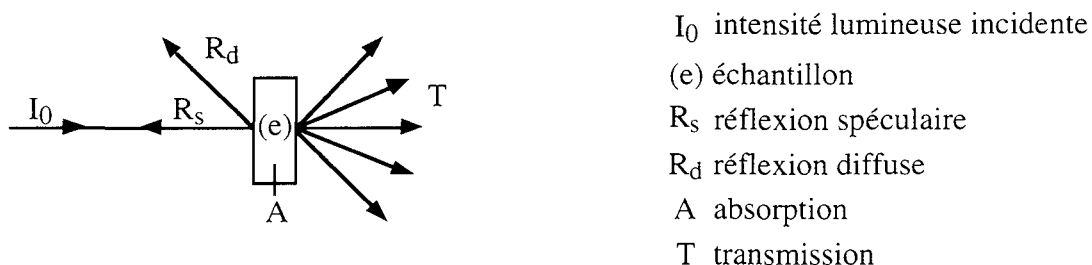


Fig. II.16 : principe de la sphère intégratrice

Connaissant ainsi T , R_s , R_d et I_0 , on a accès à l'intensité lumineuse A effectivement absorbée par l'échantillon ($A = I_0 - R_s - R_d - T$), information que l'on ne peut avoir avec un simple spectrophotomètre qui ne mesure que l'intensité transmise.

Deux types de mesures peuvent être réalisées :

- une série où les échantillons sont placés à 0° par rapport à l'axe de la sphère (fig. II.17)
- une série où ils sont placés à 8° par rapport à l'axe de la sphère (cf. fig. II.18)

La disposition à 8° permet, dans le cas d'un échantillon très réfléchissant et ne diffusant presque pas (échantillon de type miroir), de récupérer le rayonnement réfléchi.

En effet, si on a seulement une réflexion directe, lorsqu'on est placé à 0° , le rayonnement réfléchi ressort par la fenêtre d'entrée du rayon incident sans être capté par la sphère (cf. fig. II.30 (a)). En revanche, pour les échantillons principalement diffusants, les deux séries de mesures doivent être voisines l'une de l'autre.

Pour les mesures en transmission, on ne doit pas observer de différence car étant donné

Rappelons qu'il est important de pratiquer ces tests dans des conditions bien définies.

On fixera donc :

- l'incidence et le diamètre de l'orifice du jet
- la distance de l'orifice du jet à la plaque
- la nature du fluide (eau)
- la position de la zone de catalyseur analysée par rapport au point d'impact du jet

2) Mesure des effets de l'attaque.

a) Analyse de l'eau résiduaire

Dans le cas d'une attaque par un jet, il faudrait arriver à doser le TiO₂ arraché au support. Or, même en faisant tourner l'eau en circuit fermé, on aurait des concentrations en TiO₂ de l'ordre du milligramme par litre, ce qui est trop faible pour un dosage précis. Il faudrait donc concentrer les eaux résiduaires, par exemple avec un évaporateur rotatif.

Si la suspension concentrée obtenue était stable, on pourrait envisager une analyse par plasma. Cependant, le TiO₂ peut partir sous forme de fines régulièrement arrachées, soit sous formes d'agrégats de taille aléatoire, ce qui rend impossible l'homogénéisation de la suspension. Cette méthode comporte des risques d'erreur importants (étape de concentration, problèmes d'hétérogénéité des suspensions), et ne semble pas adaptée à notre étude

b) Analyse du catalyseur après attaque

Par pesée :

Si la masse de TiO₂ arrachée est détectable, on peut peser le catalyseur supporté avant et après attaque et obtenir des courbes $m_{\text{arrachée}}$ vs Temps d'attaque, pour une intensité donnée I de l'attaque (on dispose d'une balance à 10⁻⁴ g près).

Par microscopie électronique et optique :

On dispose d'une information en deux dimensions qui permet d'obtenir une estimation du taux de recouvrement par quadrillage manuel. Le problème est ici de repérer une zone déterminée afin de comparer son aspect avant et après attaque. On obtient des courbes Taux de recouvrement vs Temps d'attaque, pour une intensité donnée I de l'attaque.

Par profilométrie :

L'appareil effectue des calculs statistiques sur un grand nombre de points et peut balayer avec précision des surfaces de l'ordre de millimètre carré. Le problème de repérage exact d'une zone d'analyse n'est donc pas crucial.

Nous verrons en pratique quel est le paramètre le mieux adapté à notre étude (moment d'ordre 1, 2, ou 3) et on tracera des courbes Moment d'ordre n vs Temps d'attaque, pour une intensité donnée I de l'attaque.

II.4. CONCLUSION - PLAN DES EXPÉRIMENTATIONS

Après avoir passé en revue les différentes possibilités de réalisation d'un catalyseur supporté de dioxyde de titane, deux voies possibles nous semblent les plus prometteuses pour obtenir à la fois une adhérence et une activité catalytique satisfaisantes.

- le dépôt de TiO₂ commercial
- la synthèse de dépôts par méthode "sol-gel"

La silice, le Pyrex et le verre ordinaire peuvent être retenus comme supports, car nous pouvons supposer qu'il existe une compatibilité intéressante entre ces matériaux et TiO₂ du fait de leur composition chimique (cf. propriétés du Pyrex et du verre en annexe 3). Dans un premier temps, nous opterons pour le verre ordinaire, du fait de son faible coût et de sa disponibilité sous forme de plaques planes. Si les essais se révélaient infructueux, nous passerions au Pyrex (% SiO₂ plus élevé) ou à la silice ($\approx 100\%$ SiO₂).

Ces supports seront soit utilisés tels quels, soit prétraités afin de favoriser les conditions d'une meilleure adhérence du dépôt.

Il est probable que la fixation du catalyseur sur un support modifie les conditions de transfert de masse des polluants à éliminer vers le catalyseur. Nous étudierons donc l'effet d'accumulation des épaisseurs de dépôt en réalisant des catalyseurs mono et multi-couches.

Ces différents dépôts seront, dans un premier temps, caractérisés par des observations physiques permettant de déterminer leur phase cristallographique et leur morphologie, qui sont des éléments influençant fortement leurs performances en tant que catalyseur.

Des tests d'adhérence permettant d'évaluer la durée de vie des catalyseurs font également partie de ces méthodes de caractérisation physiques.

Nous mesurerons ensuite l'activité photocatalytique des dépôts, et nous verrons comment cette activité peut être reliée aux caractéristiques physiques des dépôts. et à des mesures d'absorption de la lumière

Les mesures d'absorption de la lumière donnent accès au rendement quantique des réactions de dégradation photocatalytiques et donc à l'efficacité des catalyseurs mais sont également utiles pour évaluer la répartition de la lumière dans un réacteur photocatalytique et donc pour déterminer des configurations judicieuses de support et de sources lumineuses.

Le but de cette étude est de proposer des critères de choix d'une méthode de réalisation d'un catalyseur supporté de dioxyde de titane, en fonction de prévisions de performances et de durée de vie, afin de contribuer à la mise au point d'un réacteur photocatalytique à lit fixe pour le traitement des eaux usées.

CHAPITRE II

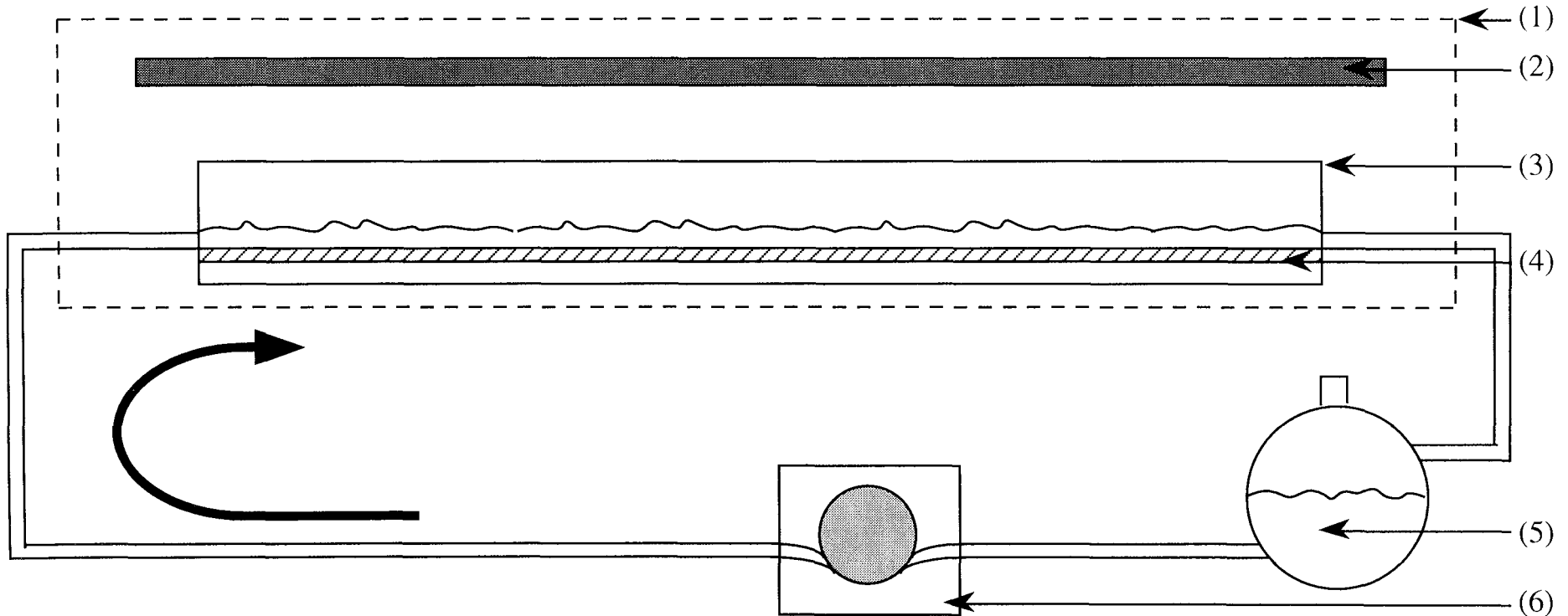
ANNEXES

annexe 1 : dispositif expérimental

annexe 2 : caractéristiques de la lampe

annexe 3 : composition du verre et du Pyrex

ANNEXE 1 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL



- (1) coffrage de protection
- (2) lampe UV (365 nm, 18W)
- (3) cuve parallélépipédique

- (4) plaque plane supportant le dépôt de TiO₂
- (5) ballon réservoir
- (6) pompe péristaltique

Fig. II.19 : Réacteur photocatalytique à recirculation avec plaque de catalyseur supporté

ANNEXE 2 : CARACTERISTIQUES DE LA LAMPE FLUORESCENTE

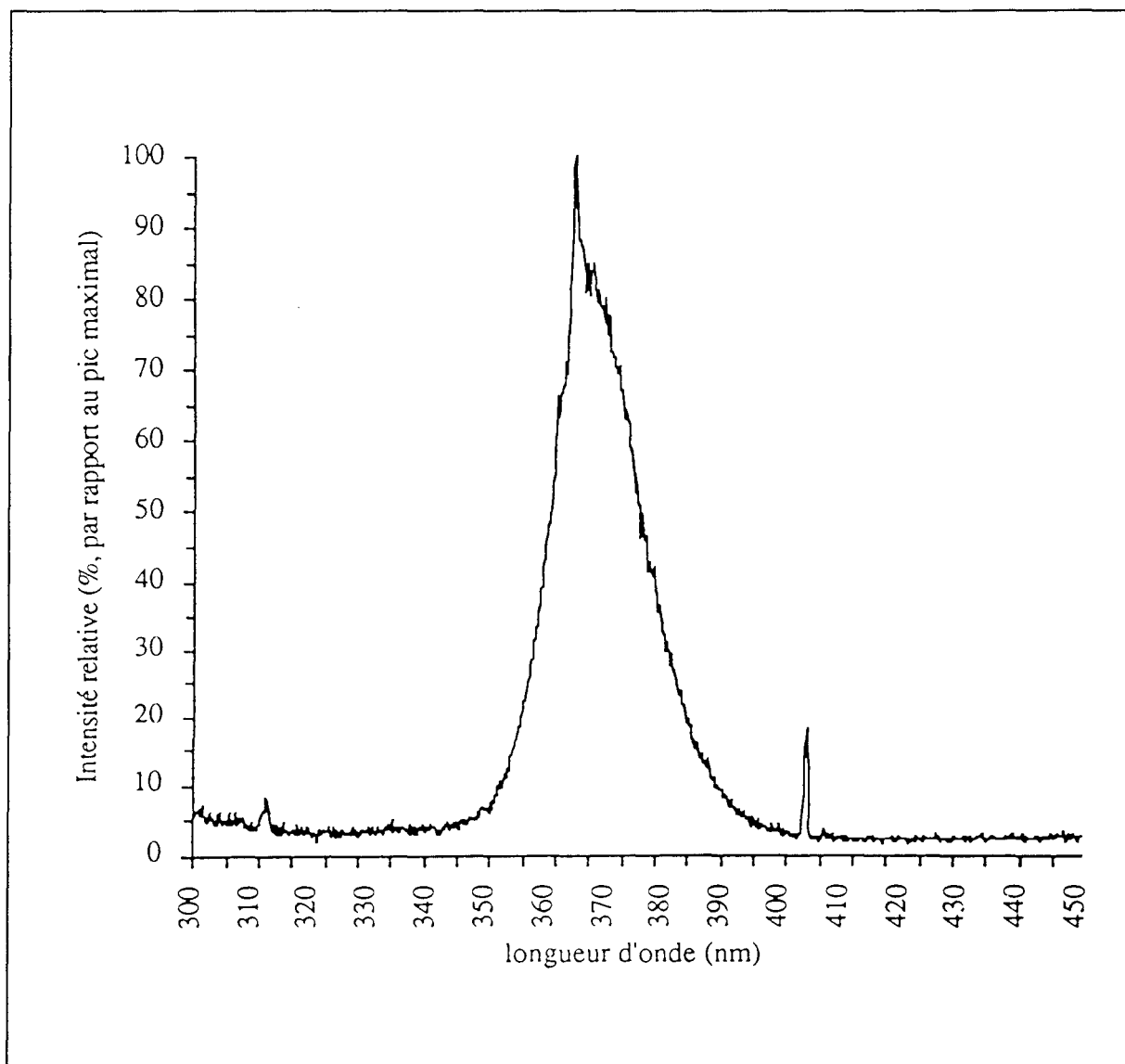


Fig. II.20 : spectre d'émission de la lampe fluorescente employée dans les expériences de photocatalyse

Lampe de lumière noire (Philips)

Puissance électrique 18 W

Puissance lumineuse 3 W

Longueur : 60 cm

Diamètre 2 cm

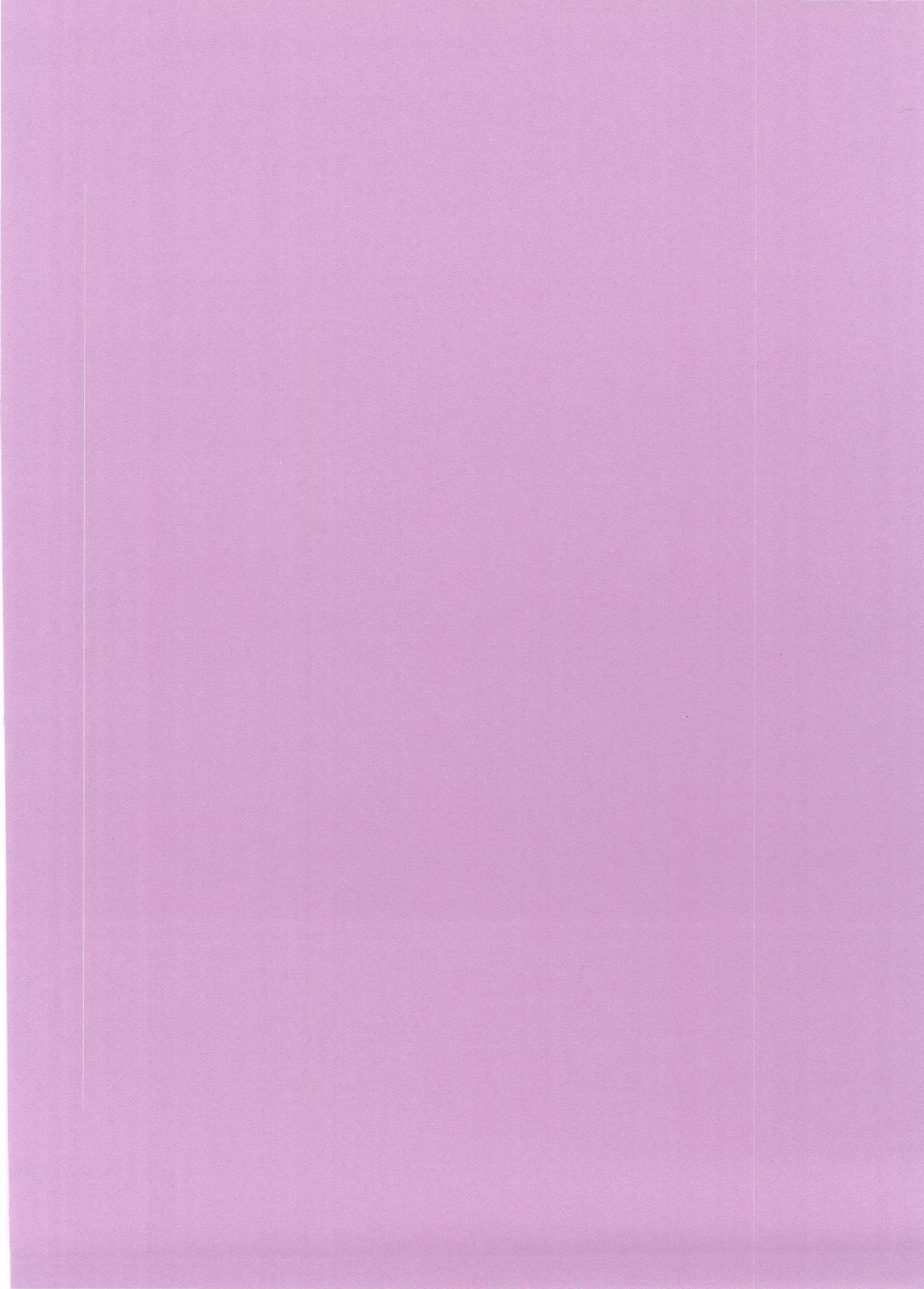
ANNEXE 3 : COMPOSITION DU VERRE ORDINAIRE ET DU PYREX

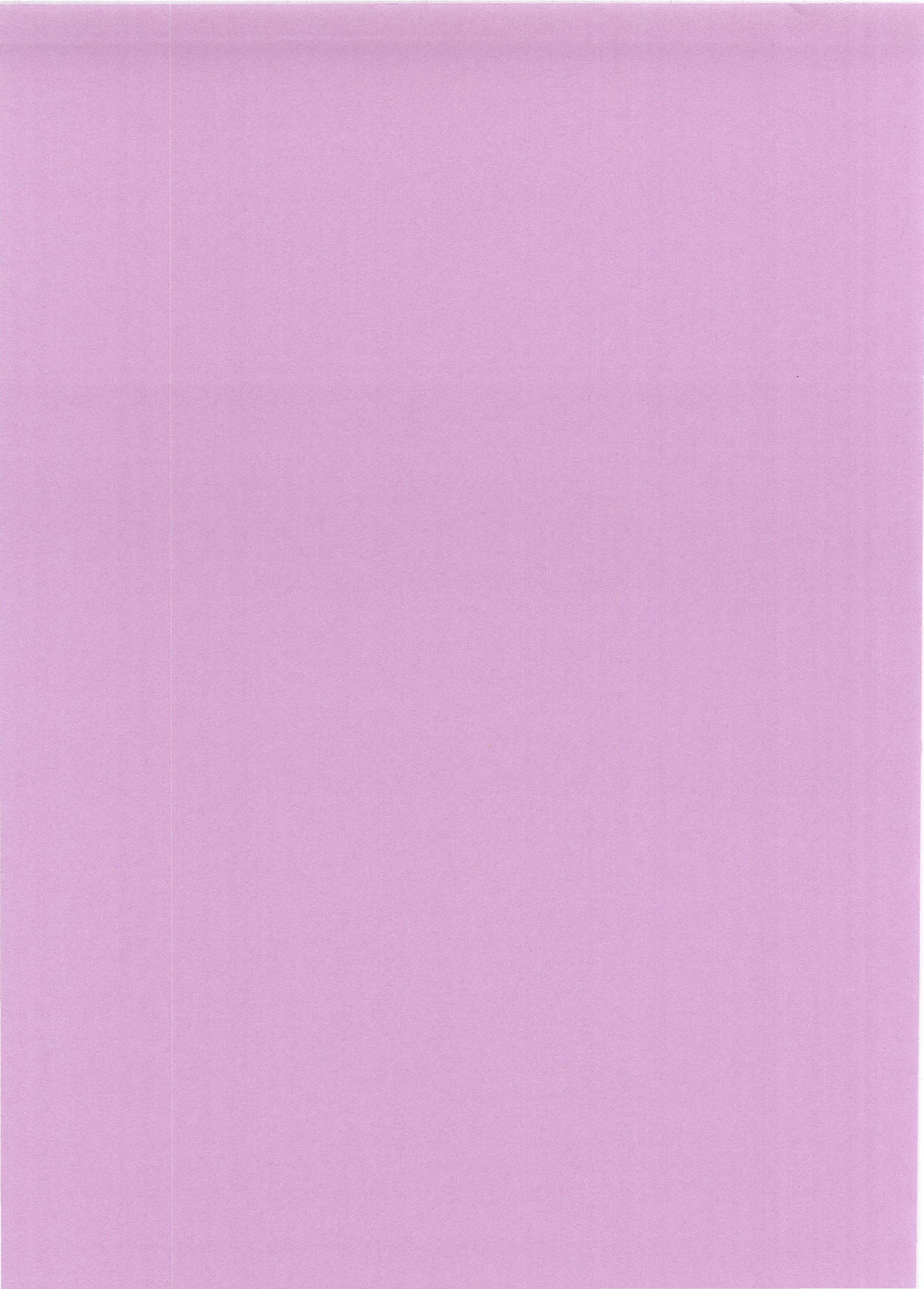
Composants	Symbole	% en masse
Silice	SiO ₂	69
Anhydride borique	B ₂ O ₃	1
Oxyde de potassium	K ₂ O	3
Alumine	Al ₂ O ₃	4
Oxyde de sodium	Na ₂ O	13
Oxyde de baryum	BaO	2
Oxyde de calcium	CaO	5
Oxyde de magnésium	MgO	3

Tableau II.1 : Composition du verre ordinaire

Composants	Symbole	% en masse
Silice	SiO ₂	80,60
Anhydride borique	B ₂ O ₃	12,60
Oxyde de sodium	Na ₂ O	4,20
Alumine	Al ₂ O ₃	2,25
Chlore	Cl	0,10
Oxyde de calcium	CaO	0,10
Oxyde de magnésium	MgO	0,05
Oxyde ferrique	Fe ₂ O ₃	0,04

Tableau II.2 : Composition du Pyrex





CHAPITRE III

Caractérisation des catalyseurs supportés de dioxyde de titane

CHAPITRE III. : PREPARATION ET ETUDE DE CATALYSEURS SUPPORTES DE DIOXYDE DE TITANE, OBSERVATIONS PHYSIQUES ET TESTS D'ADHERENCE.

Nous avons choisi d'étudier des catalyseurs supportés réalisés soit par méthode sol-gel, soit par fixation de TiO_2 commercial, à savoir le TiO_2 P25 fabriqué par Degussa.

Le support retenu est le verre ordinaire ou le Pyrex, du fait de la compatibilité intéressante entre la silice et le dioxyde de titane (cf propriétés du verre et du pyrex, annexe 1). La configuration est celle de simples plaques planes s'adaptant dans le dispositif décrit au chapitre précédent.

Nous allons, dans ce chapitre, exposer le mode de préparation de ces catalyseurs, que nous caractériserons ensuite par des observations physiques (description de l'état de surface, de la morphologie...) et par des tests permettant d'évaluer leur adhérence au support.

III.1. PRÉPARATION DU CATALYSEUR - MODE OPÉRATOIRE

III.1.1. Méthode sol-gel

1) Composition des gels

Le précurseur est le tétraisopropoxyde de titane ou TTIP ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$), fabriqué par Strem Chemicals et d'une pureté minimale de 98%, l'éthanol (EtOH) est de l'éthanol absolu rectapur Prolabo, l'eau est de l'eau déminéralisée sur colonne de résine échangeuse d'ions. Tous les réactifs sont utilisés sans purification ultérieure.

Gel n°1 : Il s'agit d'un réseau tridimensionnel d'oxyde se présentant sous la forme d'un gel épais et opaque.

$$\frac{\text{nombre de moles de H}_2\text{O}}{\text{nombre de moles de TTIP}} = 10$$

$$\frac{\text{eq TiO}_2}{\text{EtOH}} = 5,31\% \text{ en poids}$$

$$\frac{\text{nombre de moles de HNO}_3}{\text{nombre de moles de TTIP}} = 0,3 \text{ (pH = 3)}$$

(le précurseur contient 1 atome de Ti par molécule : 1 eq TiO_2 = 1 mole de TTIP)

Gel n°2 : Il s'agit d'un sol colloïdal de petites particules de polymère se présentant sous forme d'un gel fluide et translucide.

$$\frac{\text{nombre de moles de H}_2\text{O}}{\text{nombre de moles de TTIP}} = 200$$

$$\frac{\text{eq TiO}_2}{\text{EtOH}} = 2\% \text{ en poids}$$

$$\frac{\text{nombre de moles de HNO}_3}{\text{nombre de moles de TTIP}} = 0,4 \text{ (pH = 3)}$$

2) Mode opératoire

a) Synthèse du gel

On divise le volume d'éthanol en deux parties égales, et on les acidifie chacune avec la moitié de l'acide (le pH est alors de 3). On dissout, dans l'une, la totalité du TTIP et dans l'autre, la totalité de l'eau. Le mélange EtOH/HNO₃/H₂O est ajouté goutte à goutte au mélange EtOH/HNO₃/TTIP, qui est soumis à une agitation vigoureuse. A la fin de l'addition, on poursuit l'agitation 10 minutes, puis on laisse reposer une demi-heure afin d'obtenir une densification partielle du gel.

b) Dépôt

Le support est constitué de plaques planes de verre ordinaire (verre à vitre : voir caractéristiques et composition en annexe), de dimensions (48 x 3,8) cm², d'épaisseur 6 mm. Le gel encore fluide est versé en film mince sur la plaque de verre préalablement dégraissée à l'alcool. Le trop-plein est égoutté en maintenant la plaque légèrement inclinée pendant quelques minutes. L'ensemble est ensuite placé sur une surface bien horizontale afin d'avoir une épaisseur de dépôt uniforme. On laisse alors le gel se densifier (24 heures) sur le support.

L'opération se fait sous hotte afin d'éviter la présence de poussières.

c) Calcination

Le catalyseur supporté est calciné à 450°C pendant 4 heures dans un four tubulaire ADAMEL ouvert à l'air à ses deux extrémités.

La régulation du four est ancienne mais on peut estimer le temps de montée en température à une demi-heure et le temps de refroidissement à environ 4 heures.

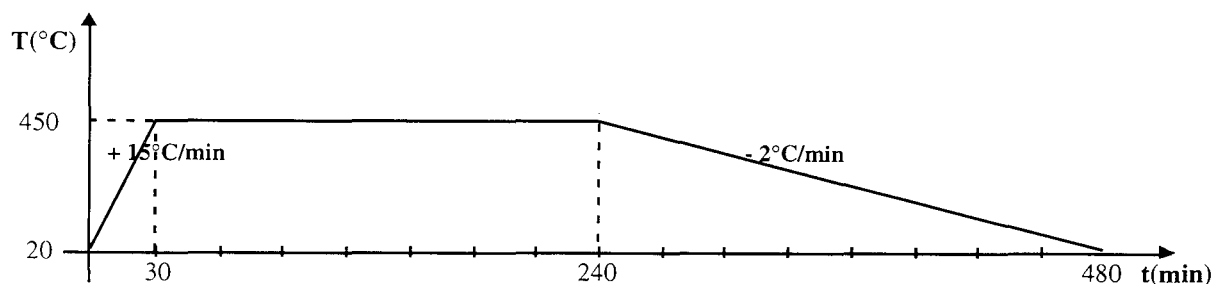


Fig. III.1 : Évolution de la température durant la calcination.

d) Nombre de couches - masse déposée

Après calcination, le catalyseur supporté est soumis à un rinçage rapide à l'eau distillée afin d'éliminer les parties non adhérentes du dépôt.

En effet, on peut observer une perte d'adhérence locale lorsque le TiO_2 est déposé sous forme de gros agrégats sur des défauts ponctuels du support (creux, rayure...) ou des impuretés présentes dans le gel (poussières...).

On réalise par méthode sol-gel des catalyseurs supportés comportant jusqu'à sept couches de dépôt et l'ensemble du traitement, y compris la calcination, est répété entre chaque couche.

Le poids déposé par couche (sur une surface plane de verre ordinaire de $182,4 \text{ cm}^2$) est mesuré et reporté dans les tableaux n° III.1 et III.2 en annexe 1.

La masse moyenne déposée par couche à partir du gel n°1 est de : $0,33 \text{ mg/cm}^2$

La masse moyenne déposée par couche à partir du gel n°2 est de : $0,07 \text{ mg/cm}^2$

Ces tableaux nous permettent de faire plusieurs observations :

- pour les deux gels, la masse de la première couche déposée est toujours inférieure à celle des couches suivantes : soit l'accrochage $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ est meilleur que l'accrochage $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, soit le gel déposé sur une couche de TiO_2 déjà mise en place vient combler la porosité de la couche inférieure.

- les couches réalisées avec le gel n°2 sont environ cinq fois plus fines.

III.1.2. Dépôt de TiO_2 commercial

1) Par contact

a) Fabrication de la suspension

On met la poudre de TiO_2 en suspension dans de l'eau déminéralisée. Une concentration de 4 grammes de TiO_2 par litre permet d'obtenir un dépôt mince tout en ayant un bon taux de recouvrement du support. Des essais à 40 grammes par litres ont également été effectués et on donné lieu à un dépôt très épais.

La suspension est passée 15 minutes dans une cuve à ultrasons pour casser les agrégats de particules puis agitée jusqu'à son utilisation pour éviter la sédimentation des plus gros agrégats restants.

Pour stabiliser la suspension, on peut effectuer une peptisation à l'acide. En milieu

acide, les particules de TiO_2 sont chargées positivement en surface grâce à la présence de groupes Ti-OH_2^+ et se repoussent donc mutuellement, ce qui évite leur agrégation et leur sédimentation.

D. Bahneman et coll.(54) ont déterminé le pH optimal de peptisation qui est de 3 pour le TiO_2 Degussa P25. On effectue cette acidification avec quelques gouttes de HNO_3 concentré, NO_3^- étant le contre-ion le moins préjudiciable à l'activité photocatalytique. Les suspensions ainsi acidifiées sont stables quelques heures.

b) Opération de dépôt et de calcination

Pour l'opération de dépôt, on dispose d'une cuve en PVC à fond plat dans laquelle on place la plaque support, préalablement dégraissée à l'alcool. On verse alors la suspension de manière à ce que la plaque soit recouverte d'environ 0,5 cm.

On laisse reposer 5 minutes, puis on relève lentement la plaque à une de ses extrémités et on la maintient inclinée à environ 30° pendant quelques minutes pour que le trop-plein de suspension s'égoutte. Il faut faire attention à la présence de bulles qui pourraient générer des traînées : ces bulles sont aspirées à l'aide d'une pipette pasteur dès leur apparition. Afin d'éviter la présence de poussières qui pourraient également endommager le dépôt, on se place sous une hotte.

On laisse sécher les plaques égouttées sur une surface plane pendant quelques heures et on peut ensuite les calciner, dans les mêmes conditions que les dépôts sol-gel.

c) Nombre de couches -masse déposée

On réalise par cette méthode des catalyseurs comportant jusqu'à 5 couches de dépôt, avec ou sans calcination. Précisons que pour les catalyseurs dits "calcinés", on a effectué une calcination intermédiaire entre le dépôt de chaque couche.

Les catalyseurs subissent un rinçage rapide, puis sont pesés afin de déterminer la masse de TiO_2 déposée, qui est reportée dans les tableaux n° III.3 et III.4 en annexe 1

On remarque que les masses déposées sont identiques pour chaque couche. On dépose en moyenne par couche 0,06 mg de TiO_2 par cm^2 , ce qui est de l'ordre de grandeur des masses déposées avec le gel n°2.

2) Dépôt par contact avec traitement préalable du support (HF + NaOH)

a) Attaque à l'acide fluorhydrique

On dispose d'une cuve en polypropylène pour le traitement à l'acide fluorhydrique. On place la plaque au fond de la cuve et on la recouvre d'un bain d'acide fluorhydrique à 20% à température ambiante dans laquelle elle est maintenue une demi-heure. Le support ainsi traité (sur une face) subit une perte de masse d'environ 10%. On observe la formation d'un gel transparent à la surface du verre. Si on attaque une plaque de Pyrex, il faut augmenter la concentration en acide ou le temps de maintien dans le bain, car le Pyrex subit des traitements de surface visant à le rendre plus résistant.

b) Neutralisation

Des rubans de Téflon permettent ensuite de retirer la plaque et de la placer dans un bain de soude 5 M pour la neutralisation. Pour compléter achever la neutralisation et l'élimination des résidus de gel produit lors de l'attaque par HF, on effectue un deuxième rinçage à l'eau déminéralisée et on procède immédiatement au dépôt du catalyseur.

c) Dépôt et calcination

Comme précédemment, le TiO_2 est mis en suspension dans l'eau déminéralisée à une concentration de 4 g/l et cette suspension est stabilisée à $\text{pH} = 3$ par ajout d'acide nitrique et le dépôt s'effectue dans une cuve en PVC à fond plat.

On calcine ensuite l'ensemble à 450 °C pendant quatre heures dans les mêmes conditions que les autres dépôts.

d) Nombre de couches - masse déposée

Par définition, on ne peut déposer qu'*une seule couche de catalyseur* par cette méthode. Cependant, on dépose en une seule fois **42 mg de TiO_2 (0,23 mg.cm⁻²)**, ce qui équivaut à **4 couches déposées par simple contact**.

On peut envisager plusieurs explications :

- le traitement à l'acide fluorhydrique crée une porosité importante sur le support et les grains de TiO_2 viennent combler ces creux. De plus, le support traité par HF est dégradé en surface, avec formation d'une pellicule de gel visqueux. Ce gel est éliminé lors du rinçage, mais il peut rester des résidus qui favorisent éventuellement un meilleur ancrage mécanique des grains sur le support.

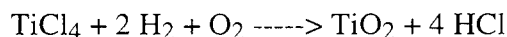
- on peut supposer que l'adhésion de nature chimique qui est développée en créant des ponts oxygènes entre les atomes de titane et de silicium (cf.Ch II.2.2.) est plus forte que l'adhésion électrostatique utilisée dans le dépôt par contact.

III.2. OBSERVATIONS - MESURES PHYSIQUES

III.2.1. Nature du dépôt

1) Le Degussa P25.

Il est fabriqué par hydrolyse au chalumeau de TiCl_4 , suivant la réaction :



Suivant les données du fabricant, il est constitué de 70% d'anatase et de 30% de rutile, ces pourcentages ayant été déterminée par diffraction des rayons X.

Chen a observé que le TiO_2 , à sec comme en solution aqueuse, est constitué d'agrégats d'aspect spongieux (donc poreux) de quelques microns, eux mêmes formés de cristaux globulaires non poreux de quelques dizaines de nanomètres de diamètre (6).

L'aire spécifique de la poudre de Degussa P25, mesurée par l'isotherme d'adsorption de l'azote est de **43,8 m²/g**.

L'impureté principale du Degussa P25 est le chlore (0,13% en masse), ce qui s'explique par son mode de préparation. On trouve également S, P, Na, K. Les impuretés représentent au total 0,44% en masse.

2) Les dépôts sol-gel

L'analyse aux rayons X d'un dépôt sol-gel calciné 4 heures à 450°C montre que la phase cristallographique anatase est bien présente, mais les raies sont élargies, ce qui indique une cristallisation imparfaite. De plus, les raies caractéristiques du rutile sont masquées par celles de l'anatase, et on ne peut calculer les pourcentages respectifs des deux phases.

Le gel formé à température ambiante est amorphe, transparent et d'aspect vitrifié. Après calcination, il subit un retrait volumique important et présente un aspect craquelé caractéristique. On voit de petits éclats de quelques dizaines de μm à quelques μm , qui semblent très compacts : les plus petits d'entre eux sont peut être des monocristaux issus du réseau d'oxyde initial. Le gel passe également d'un aspect transparent ou légèrement irisé à une couleur blanchâtre et opaque.

On calcine les plaques de catalyseur dans un four tubulaire ouvert à l'air libre à ses extrémités, et on remarque que le dépôt situé près des extrémités est de couleur jaune alors que la partie située à l'intérieur du tube est bien blanche.

Nous pensons donc que la température et la pression d'oxygène qui règnent au dessus du dépôt durant la calcination influencent la stoechiométrie de l'oxyde cristallin formé. Lorsque les conditions de calcination ne sont pas rigoureusement contrôlées, ces oxydes de stoechiométrie diverses peuvent agir comme des impuretés dans le dépôt.

Les principales impuretés des dépôts sol-gel seront donc :

- des éléments traces présents dans les solvants
- des oxydes de stoechiométrie indéfinie formés lors de la calcination.

Il est difficile de mesurer l'aire spécifique des catalyseurs supportés dans les conditions réelles d'utilisation, lorsqu'ils sont attachés sur un support. En effet, il faudrait alors les fixer sur les parois de la cellule de mesure, mais la quantité déposée serait trop faible pour obtenir un signal conséquent et donc une mesure fiable.

Nous avons donc réalisé les mesures d'aire spécifique sur des échantillons de gel calcinés et broyés, et l'exploitation des isothermes d'adsorption de l'azote donne une aire spécifique de **130 m²/g** pour les gels.

III.2.2. Aspect - Texture - Taux de recouvrement du support par les dépôts

Microscopie électronique et optique

On examine des catalyseurs présentant une ou plusieurs couches de dépôt. Avec le microscope optique, on se place au grossissement 800 et on peut observer en lumière réfléchie ou transmise. Avec le microscope électronique, le grossissement est compris entre 350 et 3500 et on observe par réflexion.

a) Dépôt de Degussa P25 par contact, sur verre lisse

On constate une répartition uniforme des grains, avec la présence de quelques gros agrégats de diamètre compris entre 40 et 50 nm, régulièrement répartis. (cf. fig. III.2 en annexe 2)

La texture des couches de dépôt semble assez aérée, les grains ne sont pas tassés et l'ensemble ne paraît pas avoir subi de compactage important lors des opérations de dépôt et de calcination.

Le taux de recouvrement du support est d'environ 100% dès la première couche de dépôt.

b) Dépôt sol-gel (gel n°1) calciné 4 heures à 450°C

On constate un aspect craquelé typique du phénomène de retrait volumique subi lors de la calcination.(voir images III.3 à III.7 en annexe 2) Le dépôt se présente sous forme de petits éclats ou polygones de forme irrégulière très compacts. La taille de ces agrégats varie en fonction du nombre de couches de dépôt ou plutôt du nombre de calcinations : ils semblent se refragmenter au cours des calcinations successives.

pour une couche : agrégats de taille comprise entre 40 et 50 µm

pour quatre couches : agrégats de taille comprise entre 10 et 50 µm

On a pu estimer le taux de recouvrement du support à l'aide d'une simple méthode de quadrillage manuel à partir des clichés obtenus au grossissement 200 (cf. fig. III.8 : les parties blanches représentent TiO₂, les parties grisées le support)

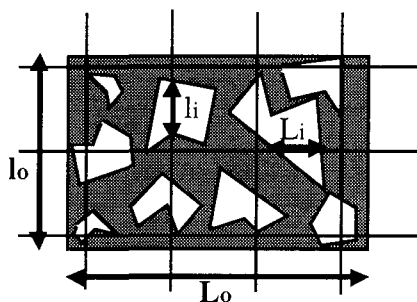


Fig.III.8 : estimation du taux de recouvrement d'un catalyseur supporté

On calcule le pourcentage de recouvrement par la formule :

$$R\% = \left(\frac{\sum l_i}{l_0} + \frac{\sum L_i}{L_0} \right) \times \frac{100}{2}$$

On obtient ainsi des courbes taux de recouvrement en fonction du nombre de couches de dépôt ou taux de recouvrement vs masse de catalyseur déposé.

Ce taux est faible pour une couche de dépôt et atteint environ 100% à partir de 4 couches de dépôt (cf. fig.III.9)

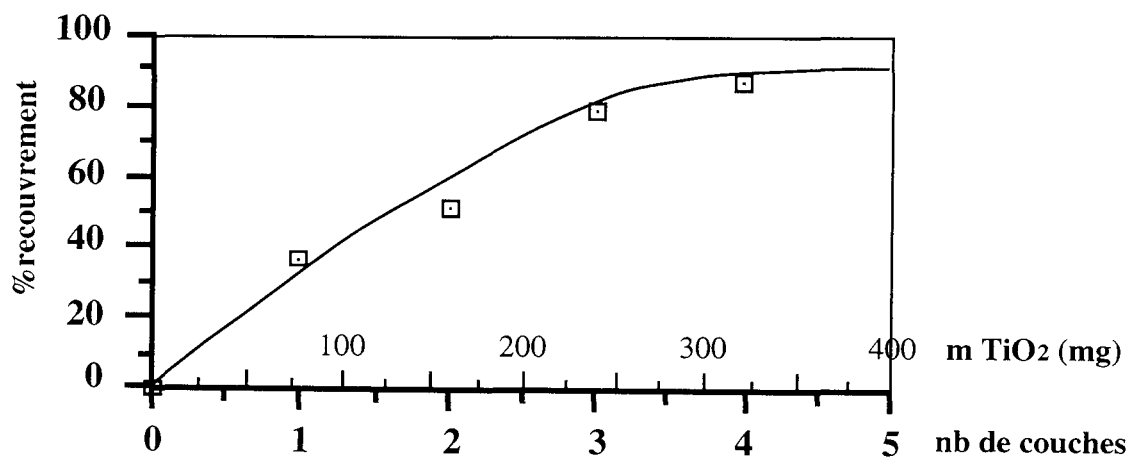


Fig.III.9 : Évolution du taux de recouvrement du support en fonction du nombre de couches ou de la masse de TiO₂ (gel n°1) déposée

III.2.3. Profilométrie

1) Principe des calculs

a) Exploitation des profils

On dispose cette fois, avec les fichiers profils, d'une information en trois dimensions. On examine des catalyseurs supportés préparés par différentes méthodes, que l'on compare avec des "blancs" ou support nu. Notons que ces analyses ont toujours été effectuées sur une seule couche de dépôt, puisque les fichiers profils ne nous renseignent que sur l'état de surface.

Les calculs statistiques effectués sont les suivants (cf. Ch II.3.1):

- R_a , R_q , R_{sk} , R_{ek} , ΔZ_{max} et S_{dev} sur les surfaces redressées : on tient compte de tout le relief mais on corrige simplement l'erreur due à l'inclinaison de la table de mesure.

- R_a , R_q , R_{sk} , R_{ek} , ΔZ_{max} et S_{dev} sur les surfaces redressées filtrées : le filtrage permet de fixer des seuils (nous avons choisi 100, 10 et 3 μm), puis de séparer les reliefs inférieurs et supérieurs au seuil. (cf. Chap.II.3.1.). Nous effectuerons les calculs sur les surfaces filtrées haute fréquence (HF), où on a éliminé les ondulations liées au support pour ne conserver que la rugosité caractéristique du dépôt.

b) Exploitation des fichiers "réflexion"

Nous avons vu (cf.Ch II.3.1) que les fichiers réflexion nous permettaient dans une certaine mesure de distinguer deux matériaux différents, possédant un pouvoir réfléchissant différent. Nous pouvons donc estimer le taux de recouvrement du support à l'aide du paramètre "aire de portance".

Nous effectuerons cette fois-ci des analyses sur des catalyseurs comportant une ou plusieurs couches de dépôt.

2) Reproductibilité des mesures de rugosité

a) Choix d'un paramètre adapté à notre étude

On effectue plusieurs analyses, dans les mêmes conditions à différents endroits d'un même échantillon, à savoir une plaque de verre lisse recouverte d'un dépôt d'une couche de P25 réalisée avec une suspension acidifiée à pH 3, et calcinée 4 heures à 450°C. Les résultats relatifs à ces fichiers (D1, D2....D5) sont regroupés dans les tableaux n° III.3 à n° III.7 en annexe 3.

Ces tableaux nous permettent d'apprécier l'uniformité de l'échantillon et de déterminer quels sont les paramètres les plus significatifs.

Nous avons calculé, pour chaque paramètre et chaque niveau de filtrage, sa valeur moyenne \bar{x} , l'écart moyen à la moyenne Δ_{moy} , et l'écart maximal à la moyenne Δ_{max} . Ces grandeurs sont définies ci-dessous pour un paramètre x quelconque.

$$\text{valeur moyenne : } \bar{x} = \frac{1}{n} * \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)$$

$$\text{écart moyen : } \Delta_{\text{moy}} = \frac{1}{n} * \left(\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \right)$$

$$\text{écart maximal : } \Delta_{\text{max}} = \sup (|x_i - \bar{x}|)$$

On définit également les écarts relatifs suivants :

$$\Delta_{\text{moy,rel}} = (\Delta_{\text{moy}} / \bar{x}) * 100$$

$$\Delta_{\text{max,rel}} = (\Delta_{\text{max}} / \bar{x}) * 100$$

Les tableaux suivants nous donnent les valeurs de \bar{x} , Δ_{moy} , Δ_{max} , (sur 5 mesures), pour chaque paramètre et chaque niveau de filtrage.

	R _a	R _q	R _{sk}	R _{ek}	Z _{max}	S _{dev} (%)
moyenne	467,3 nm	773,1 nm	3,8	28,7	14,2 μm	117,8 %
Δ _{moy}	8,0 nm	34,5 nm	0,7	6,3	1,0 μm	0,96 %
Δ _{moy,rel}	1,7 %	4,5 %	18%	21,8 %	7,0 %	0,81 %
Δ _{max}	18,0 nm	60,4 nm	1,68	15,7	2,2 μm	2,4 %
Δ _{max,rel}	4,8 %	7,8 %	44 %	54,6 %	15,1 %	2,0 %

Tableau n° III.8: paramètres non filtrés

	R _a	R _q	R _{sk}	R _{ek}	Z _{max}	S _{dev} (%)
moyenne	433,7 nm	668,6 nm	2,3	16,7	12,4 μm	117,4 %
Δ _{moy}	14,24 nm	45,0 nm	0,3	3,0	1,1 μm	0,85 %
Δ _{moy,rel}	3,3 %	6,7 %	14,8 %	17,8 %	9,0 %	0,72 %
Δ _{max}	21,3 nm	62,4 nm	0,6	6,3	2,2 μm	2,12 %
Δ _{max,rel}	4,9 %	9,3 %	27,0%	37,9 %	17,5 %	1,8 %

Tableau n° III.9: Seuil de filtrage 100 μm, valeurs haute fréquence (HF)

	R_a	R_q	R_{sk}	R_{ek}	Z_{max}	S_{dev} (%)
moyenne	253,4 nm	357,4 nm	0,45	6,2	5,8 μm	113,5 %
Δ_{moy}	16,8 nm	12,8 nm	0,05	0,6	0,3 μm	1,0 %
$\Delta_{moy, rel}$	6,6 %	3,6 %	12,0 %	9,9 %	6,0 %	0,9 %
Δ_{max}	23,1 nm	26,2 nm	0,11	1,1	0,9 μm	1,6 %
$\Delta_{max,rel}$	9,1 %	7,3 %	25,0 %	17,4	15,0 %	1,4 %

Tableau n° III.10: Seuil de filtrage 10 μm , valeurs haute fréquence (HF)

	R_a	R_q	R_{sk}	R_{ek}	Z_{max}	S_{dev} (%)
moyenne	110,4 nm	152,7 nm	0,27	5,6	2,4 μm	105,2 %
Δ_{moy}	3,8 nm	5,1 nm	0,03	0,3	0,1 μm	0,4 %
$\Delta_{moy, rel}$	3,4 %	3,3 %	9,5 %	5,9 %	4,7 %	0,4 %
Δ_{max}	9,04 nm	12,5 nm	0,05	0,6	0,2 μm	0,6 %
$\Delta_{max,rel}$	8,2 %	8,2 %	19,4 %	11,5 %	7,1 %	0,6 %

Tableau n° III.11: Seuil de filtrage 3 μm , valeurs haute fréquence (HF)

L'analyse de ces tableaux nous permettent de déterminer quels sont les paramètres décrivant l'état de surface moyen de l'échantillon et quels sont ceux qui caractérisent les défauts ponctuels.

Paramètres R_{sk} et R_{ek} : les écarts relatifs les plus importants sont observés pour les paramètres décrivant l'allure de la distribution des hauteurs (R_{sk} et R_{ek}). Ils révèlent en effet des irrégularités ponctuelles (écarts à une distribution gaussienne) et ne sont pas des paramètres moyennés. Cependant, on constate que la reproductibilité devient meilleure si on effectue des filtrages qui éliminent les ondulations molles liées aux gros agrégats ou aux variations locales de l'épaisseur du dépôt.

Paramètre S_{dev} : le paramètre le plus reproductible est la surface développée, avec un écart relatif toujours inférieur à 2 %. Cependant, ce paramètre ne nous semble pas très adapté pour caractériser étudier les différents échantillons car il dépend beaucoup plus de la finesse du maillage que de l'aire spécifique réelle de l'échantillon. En effet, S_{dev} est calculé à partir des carrés joignant les points du maillage et une grande partie de la porosité est ainsi occultée.

Paramètre Z_{max} : il est assez reproductible sur un même échantillon, avec une erreur relative comprise entre 5 et 15%. Ce paramètre est également intéressant car il donne une estimation de la taille des plus gros agrégats du dépôt. Il est cependant trop dépendant des défauts ponctuels dus à l'irreproductibilité des opérations de dépôt pour qu'on puisse l'utiliser pour comparer différents échantillons.

Paramètre R_a : il est bien uniforme sur la surface d'un même échantillon, avec des variations relatives toujours inférieures à 10 %, quel que soit le niveau de filtrage. Les erreurs sur la moyenne quadratique R_q sont légèrement plus élevés puisque les écarts sont portés au carré. Ce paramètre est un paramètre moyenné, donc peu sensible aux défauts ponctuels pouvant intervenir à certains endroits d'un même échantillon ou d'un échantillon à l'autre

Le paramètre R_a est de plus très intéressant car, dans le cas d'un catalyseur supporté où une partie du support est à découvert, il donne une estimation de l'épaisseur du dépôt.

Le paramètre rugosité R_a nous paraît donc le mieux approprié pour l'étude et la comparaison de différents catalyseurs supportés.

Le filtrage, qui sert à éliminer les ondulations du support, ne nous paraît pas nécessaire pour des dépôts réalisés sur du verre lisse. En revanche, le filtrage devrait être très utile pour l'étude des catalyseurs supportés attaqués par du verre traité à l'acide fluorhydrique.

b) Influence du mode de balayage sur les paramètres calculés

Nous avons balayé de plusieurs manières différentes la même zone d'un dépôt Degussa P25. Les caractéristiques de différentes expériences sont regroupées dans le tableau n° III.12.

	Expérience n°1	Expérience n°2	Expérience n°3	Expérience n°4
longueur en x	10 mm	2,5 mm	0,5 mm	1 mm
pas en x	2 μm	0,5 μm	0,5 μm	0,5 μm
longueur en y	1 mm	0,2 mm	0,2 mm	0,2 mm
pas en y	50 μm	10 μm	2 μm	2 μm
nombre de points	100000	100000	100000	200000
R_a	420,0 nm	453,2 nm	469,4 nm	463,1 nm
R_q	683,6 nm	650,3 nm	655,2 nm	665,4 nm
R_{sk}	4,85	0,68	0,73	0,78
R_{ek}	55,66	4,56	5,48	4,08
ΔZ_{max}	19,69 μm	7,77 μm	8,60 μm	7,40 μm
$S_{\text{dev}}(\%)$	101,7 %	109,6 %	122,2 %	120,9 %

Tableau n° III.12 : Influence de la taille de l'échantillon et de la précision du balayage sur les paramètres calculés

Comparaison des expériences n°1 et 2 :

Le fait d'augmenter la précision du balayage en diminuant la surface analysée (tout en conservant le même nombre de points), conduit à une valeur plus élevée de la rugosité (+ 12%) et de la surface développée.

On remarque également, pour l'échantillon n°1, une valeur de ΔZ_{\max} , de R_{ek} et de R_{sk} particulièrement élevées : cet échantillon est celui qui présente la surface de balayage la plus étendue, et la probabilité d'y rencontrer un défaut ponctuel y est la plus élevée, ce qui peut expliquer ces anomalies.

Comparaison des expériences n°2 et 3 :

Si on conserve le même nombre de points et le même pas en x, tout en modifiant la taille de la surface analysée, l'écart sur la rugosité n'est plus que de 3%.

Comparaison des expériences n°3 et 4 :

Si on conserve le même pas en x et en y, les paramètres ne varient pas.

Conclusions :

La précision du balayage a une certaine influence sur les résultats de profilométrie, et il convient de la fixer pour effectuer des analyses quantitatives ou des comparaisons. On fixera, au moins suivant la direction x, un pas sensiblement égal à la taille des cristaux élémentaires de TiO_2 , à savoir quelques dizaines de nm.

Plus la région analysée est vaste, plus la probabilité d'atteindre des altitudes extrêmes est grande : les valeurs de ΔZ_{\max} , R_{sk} et R_{ek} sont donc plus élevées lorsqu'on balaye des surfaces de taille importante.

3) Protocole expérimental : constitution des fichiers "profils"

Les surfaces des échantillons sont balayées dans les conditions suivantes :

Nom du fichier	Précision du balayage	Nature du dépôt	pH	Nature du support	Calcination	Nombre de couches
blanc	x : 2mm x 2000 pts/mm y : 0,2 mm x 100 pts/mm	pas de dépôt	-	verre lisse	non	0
blanc 2	x : 2mm x 2000 pts/mm y : 0,2 mm x 100 pts/mm	pas de dépôt	-	verre attaqué HF +NaOH	non	0
S 2-1	x : 2mm x 2000 pts/mm y : 0,2 mm x 100 pts/mm	Suspension de P25 4 g/l	3	verre attaqué HF +NaOH	non	1
S 2-2	x : 1mm x 2000 pts/mm y : 0,2 mm x 500 pts/mm	Suspension de P25 4 g/l	3	verre attaqué HF +NaOH	4 heures 450°C	1
SG0	x : 1mm x 2000 pts/mm y : 0,2 mm x 500 pts/mm	dépôt sol-gel gel n°1	2-3	verre lisse	4 heures 450°C	1
SG1	x : 2mm x 2000 pts/mm y : 0,2 mm x 100 pts/mm	dépôt sol-gel gel n°2	2-3	verre lisse	non	1
SG2	x : 2mm x 2000 pts/mm y : 0,2 mm x 100 pts/mm	dépôt sol-gel gel n°2	2-3	verre lisse	4 heures 450°C	1
SP25-1	x : 2mm x 2000 pts/mm y : 0,2 mm x 100 pts/mm	Suspension de P25 4 g/l	3	verre lisse	non	1
14T0	x : 0,5 mm x 2000 pts/mm y : 0,2 mm x 500 pts/mm	Suspension de P25 4 g/l	3	verre lisse	4 heures 450°C	1
SP25-5	x : 0,5 mm x 2000 pts/mm y : 0,2 mm x 500 pts/mm	Suspension de P25 4 g/l	6	verre lisse	non	1
SP25-4	x : 0,5 mm x 2000 pts/mm y : 0,2 mm x 500 pts/mm	Suspension de P25 4 g/l	6	verre lisse	4 heures 450°C	1

Tableau n°III.13 : Caractéristiques des échantillons analysés par profilométrie

Remarques :

1. Les surfaces balayées sont de taille macroscopique et la précision est élevée : ceci conduit à des temps d'analyse longs et des fichiers de taille très importante. Il faut veiller à ne pas dépasser une certaine taille au delà de laquelle le logiciel Toposurf ne peut plus les traiter.

2. Les calculs statistiques se font sur les profils en x, puis sont moyennés suivant y. La différence de balayage entre les groupes d'échantillons, pour lesquels on a gardé un pas constant en x, influe donc peu sur les résultats R_a , R_q , ... Nous avons simplement choisi d'augmenter la précision en y pour augmenter la présentation des images 3D. En effet, si la précision en y est trop faible par rapport à celle selon x, on obtient des images d'aspect déformé en y, ce qui ne reflète pas la réalité.

4) Résultats de l'étude des fichiers profilsa) Analyse du blanc : plaque de verre lisse sans dépôt (cf. fig. III.10, annexe 4)

C'est une plaque de verre lisse n'ayant subi aucun traitement. Les caractéristiques de la surface sont regroupées dans le tableau n° III.14.

Blanc	R_a	R_q	R_{sk}	R_{ek}	ΔZ_{max}	S_{dev}
Redressée	44,93 nm	56,48 nm	0,12	3,07	502,3 nm	100,5%
HF 100 μ m	32,68 nm	40,74 nm	-0,31	2,85	384,3 nm	100,5%
HF 10 μ m	30,61 nm	38,34 nm	-0,30	2,91	331,1 nm	100,5%
HF 3 μ m	23,67 nm	29,75 nm	-0,30	2,89	251,3 nm	100,4%

Tableau n° III.14 : analyse du verre lisse nu (fichier = blanc)

- la rugosité est très faible (quelques dizaines de nanomètres seulement)
- la surface développée est de 100% de la base de l'échantillon, c'est à dire que l'on a une surface bien lisse, bien plane. Ceci est de plus confirmé par le fait que les paramètres calculés sont peu affectés par les différents filtrages, ce qui indique que l'on n'a pas (ou peu) d'ondulation ni de porosité . (cf. fig. III.10 en annexe 4)
- l'amplitude maximale ou ΔZ_{max} est faible (pas d'accident de relief)
- $R_{sk} \approx 0$ et $R_{ek} \approx 3$: on a une distribution des hauteurs symétrique par rapport à la moyenne et de type Gaussien

Cette mesure constitue une référence qui montre l'absence de granulométrie du verre et permet par ailleurs de vérifier le bon fonctionnement de l'appareil.

b) Dépôt de Degussa P25 par contact sur verre lisse

b.1. Dépôt de P25 sans calcination (cf. figure III.12 , annexe 4)

SP25-5	R _a	R _q	R _{sk}	R _{ek}	ΔZ _{max}	S _{dev}
Redressée	789,6 nm	1,280 μm	2,91	13,29	14,70 μm	120,6%
HF 100μm	653,4 nm	1,030 μm	1,44	8,26	12,92 μm	121,7 %
HF 10 μm	267,0 nm	392,7 nm	0,23	6,79	6,716 μm	114,6 %
HF 3μm	109,7 nm	157,0 nm	0,11	6,26	2,641 μm	105,6 %

Tableau n° III.15 : analyse du P25 (pH = 6) sur verre lisse sans calcination (fichier = SP25-5)

On remarque que les paramètres relatifs au dépôt de P25 sont très différents de ceux du "blanc" :

- rugosité 15 fois plus élevée (quelques centaines de nm).
- surface développée supérieure de 20%
- caractéristiques différentes de la distribution des hauteurs

b.2. Dépôt de P25 calciné 4 heures à 450 °C (cf. figure III.13 annexe 4)

SP25-4	R _a	R _q	R _{sk}	R _{ek}	ΔZ _{max}	S _{dev}
Redressée	608,0 nm	883,6 nm	2,68	26,83	20,11 μm	130,1 %
HF 100μm	567,4 nm	802,6 nm	1,88	18,96	14,76 μm	129,6 %
HF 10 μm	373,5 nm	477,5 nm	0,03	3,79	6,984 μm	123,8 %
HF 3μm	159,5 nm	203,6 nm	0,03	3,52	2,517 μm	109,4 %

Tableau n° III.16 : analyse du P25 (pH = 6) déposé sur verre lisse, avec calcination 4 heures à 450°C (fichier = SP25-4)

- R_a et S_{dev} diminuent après calcination
- R_{sk} reste du même ordre de grandeur
- R_{ek} et ΔZ_{max} augmentent, ce qui semble indiquer la présence de défauts ponctuels plus gros et de relief plus accidenté après calcination.

b.3. Effet de l'acidification des suspensions de P25 (cf. figures III.14 et III.15, annexe 4)

On compare un dépôt effectué à partir de suspension acidifiée à pH 3 par ajout d'acide nitrique (fichier 14T0) et un autre effectué à partir de la même suspension non acidifiée (fichier SP25-4).

14T0	R_a	R_q	R_{sk}	R_{ek}	ΔZ_{max}	S_{dev}
Redressée	682,1 nm	867,8 nm	0,62	3,67	8,027 μm	131,2 %
HF 100 μm	628,1 nm	799,1 nm	0,42	3,43	7,506 μm	130,6 %
HF 10 μm	389,2 nm	493,9 nm	-0,05	3,27	4,531 μm	123,2 %
HF 3 μm	152,0 nm	194,5 nm	-0,05	3,52	2,077 μm	108,2 %

Tableau n° III.17 : analyse du P25 (pH = 3) déposé sur verre lisse, avec calcination 4 heures à 450°C (fichier = 14T0)

- les paramètres moyennés R_a , R_q et S_{dev} sont du même ordre de grandeur avec ou sans acide

- R_{sk} , R_{ek} sont très différents : sans acide, on a une distribution dissymétrique et très resserrée (R_{ek} très élevé). Avec acide, cette distribution devient gaussienne ($R_{sk} \approx 0$, $R_{ek} \approx 3$)

- ΔZ_{max} est beaucoup plus faible lorsqu'on acidifie la suspension

Les dépôts sont donc plus uniformes et les grains plus régulièrement répartis.

c) Dépôt de P25 par contact sur verre prétraité par HF et NaOH

c.1. Effet du traitement par HF et NaOH sur le support (cf. figure III.11, annexe 4)

Le support est une plaque de verre attaquée par HF à 20% et neutralisée à la soude 5M, puis rincée à l'eau distillée.

Blanc 2	R_a	R_q	R_{sk}	R_{ek}	ΔZ_{max}	S_{dev}
Redressée	5,781 μm	7,303 μm	- 0,07	3,16	55,16 μm	110,95%
HF 100 μm	95,00 nm	1,656 μm	-0,75	4,92	21,33 μm	107,30%
HF 10 μm	30,91 nm	239,0 nm	-0,34	4,53	3,682 μm	103,30%
HF 3 μm	19,58 nm	71,0 nm	-0,09	3,60	173,8 nm	101,00%

Tableau n°III.18 : analyse du verre attaqué par HF + NaOH, sans dépôt (fichier = blanc 2)

- la rugosité et le ΔZ_{max} non filtrés sont environ 100 fois plus élevés sur le verre attaqué que sur le verre lisse (cf. fichier "blanc", tableau n°7)

- la rugosité filtrée à 10 et 3 mm est la même que sur du verre lisse

- la distribution des hauteurs est de type gaussien ($R_{sk} \approx 0$, $R_{ek} \approx 3$)

- la surface développée augmente peu malgré le relief important qui apparaît après l'attaque du verre. Ceci provient sans doute de la taille du maillage, qui est de l'ordre de grandeur des fréquences des ondulations créées, problème déjà évoqué précédemment.

Le traitement du support crée donc un relief régulier constitué principalement d'ondulations de grande amplitude, sans rugosité fine.

c.2. Etude d'un dépôt de P25 sur verre traité par HF et NaOH (cf. figures III.16 à III.18, annexe 4)

On étudie des dépôts de P25 sur verre traité, calcinés ou non.

S2-1	R _a	R _q	R _{sk}	R _{ek}	ΔZ _{max}	S _{dev}
Redressée	2,300 μm	3,130 μm	1,49	6,48	29,33 μm	112,30%
HF 100μm	529,0 nm	692,5 nm	0,83	7,70	11,97 μm	112,10%
HF 10 μm	288,0 nm	364,7 nm	0,01	3,25	5,320 μm	110,20%
HF 3μm	104,6 nm	133,7 nm	0,02	3,47	1,787 μm	103,60%

Tableau n° III.19 : analyse du P25 déposé sur verre attaqué par HF + NaOH, sans calcination

S2-2	R _a	R _q	R _{sk}	R _{ek}	ΔZ _{max}	S _{dev}
Redressée	2,439 μm	3,335 μm	1,35	5,67	29,56 μm	112,40%
HF 100μm	558,6 nm	746,3 nm	1,23	10,98	13,99 μm	112,20%
HF 10 μm	289,2 nm	366,8 nm	0,06	3,46	5,437 μm	110,10%
HF 3μm	103,6 nm	132,7 nm	0,02	3,49	1,468 μm	103,50%

Tableau n° III.20 : P25 déposé sur verre attaqué par HF + NaOH, calcination 4 heures à 450°C

- la calcination n'a pas d'influence sur les caractéristiques des dépôts
 - par rapport au support nu (cf. fichier "blanc 2"), la rugosité et le ΔZ_{max} non filtrés diminuent de moitié. En revanche, la rugosité fine (filtrage < 100 μm) est augmentée de 90% par rapport au support nu.

- les paramètres relatifs aux surfaces filtrées sont du même ordre de grandeur que pour les dépôts de P25 sur verre lisse (cf. fichiers SP25-4, SP25-5 et 14 T0)

Le dépôt de P25 vient donc partiellement combler les creux du support, mais crée également une rugosité fine. Mis à part les ondulations du support, ces dépôts ont les mêmes caractéristiques que les dépôts de P25 sur verre lisse.

d) Les dépôts sol-gel

d.1. Effet de la calcination sur un dépôt sol-gel : (cf. figures III.19 et III.20, annexe 4)

On compare un dépôt d'une couche de sol-gel "fin" avant et après calcination :

SG1	R _a	R _q	R _{sk}	R _{ek}	ΔZ _{max}	S _{dev}
Redressée	50,77 nm	65,23 nm	2,23	74,47	2,726 μm	100,80%
HF 100μm	40,33 nm	54,77 nm	3,44	120,17	2,528 μm	100,80%
HF 10 μm	37,45 nm	48,53 nm	0,38	12,24	1,399 μm	100,80%
HF 3μm	29,09 nm	37,04 nm	-0,10	3,64	609,8 nm	100,60%

Tableau n° III.21 : analyse du gel n°2 "fin" déposé sur verre lisse avant calcination (fichier SG1)

SG2	R _a	R _q	R _{sk}	R _{ek}	ΔZ _{max}	S _{dev}
Redressée	486,3 nm	669,9 nm	-0,85	8,07	11,17 μm	116,70%
HF 100μm	470,4 nm	641,3 nm	-0,75	7,13	9,651 μm	116,70%
HF 10 μm	327,2 nm	434,2 nm	-0,15	4,41	5,166 μm	114,80%
HF 3μm	126,5 nm	170,6 nm	0,28	4,53	1,931 μm	106,10%

Tableau n° III.22 : analyse du gel n°2 "fin" déposé sur verre lisse, après calcination 4 heures à 450°C (fichier SG2)

- on constate que l'échantillon de gel non calciné a pratiquement les mêmes caractéristiques que le verre lisse, mis à part un curtosis très élevé montrant la présence de défauts ponctuels.

- la calcination influe énormément sur tous les paramètres. La rugosité non filtrée est multipliée par 40, et le ΔZ_{max} par 10. Le curtosis diminue fortement, ce qui montre qu'on passe d'une surface lisse avec défauts ponctuels à une surface de relief plus accidenté mais plus uniforme.

- le gel calciné a une rugosité de quelques dizaines de nm, de l'ordre de grandeur de celle des dépôts de Degussa P25.

d.2. Comparaison entre le gel n°1 "grossier" et le gel n°2 "fin". (cf. figures III.20 et III.21, annexe 4)

SG0	R _a	R _q	R _{sk}	R _{ek}	ΔZ _{max}	S _{dev}
Redressée	1,958 μm	2,814 μm	2,46	11,78	29,87 μm	112,30%
HF 100μm	947,4 nm	1,488 μm	1,20	11,17	24,53 μm	111,00%
HF 10 μm	154,5 nm	268,4 nm	0,53	8,12	3,894 μm	103,70%
HF 3μm	36,60 nm	63,90 nm	0,47	8,89	1,224 μm	100,60%

Tableau n° III.23 : analyse du gel n°1 "grossier" déposé sur verre lisse, avec calcination 4 heures à 450°C (fichier = SG0)

- sur les surfaces non filtrées, R_a est 4 fois plus élevé et ΔZ_{max} 2 fois plus élevé sur le gel n°1. Le gel n°1, "grossier" est constitué d'agrégats plus gros.

- sur les surfaces filtrées à 10 et 3 μm, la tendance s'inverse et le gel n°2 présente plus de rugosité fine que le gel n°1.

5) Conclusions sur l'étude des fichiers "profil"

Pour les dépôts de TiO₂ commercial Degussa P25 :

La rugosité est environ 15 fois plus élevée que sur une plaque de verre lisse (quelques centaines de nm)

La calcination a pour effet de diminuer la rugosité et de rassembler les agrégats pour en former de plus gros (effet de "frittage").

L'acidification des suspensions déposées donne des dépôts plus uniformes.

L'attaque par HF et NaOH modifie la morphologie du support mais pas celle du dépôt de TiO₂, qui reste semblable à celui déposé sur verre lisse. Le dépôt remplit partiellement les ondulations du support.

Pour les dépôts sol-gel :

La calcination modifie considérablement la morphologie du dépôt. Elle donne lieu à un retrait volumique très important, et lorsqu'on répète plusieurs fois l'opération, le solide est refragmenté en agrégats de plus en plus petits avec pour conséquence une uniformisation de la surface.

La rugosité du gel n°2 calciné est une rugosité fine qui se rapproche de celle des dépôts de P25 mais le gel n°1 est constitué de gros agrégats.

L'imagerie (cf. annexe 4, fig. n°III.10 à III.21) confirme les conclusions tirées de l'étude des paramètres de profilométrie et recoupe bien les observations effectuées au microscope optique et électronique.

Nous avons par ailleurs, réalisé des images de profilométrie montrant l'effet de l'accumulation du nombre de couches sur l'état de surface des catalyseurs supportés.

dépôts sol-gel n°1 : images III.22 à III.25

dépôts sol-gel n°2 : images III.26 à III.29

dépôts de Degussa P25 sur verre lisse : images III.30 à III.31

6) Estimation du taux de recouvrement à partir des fichiers "réflexion"

a) Protocole expérimental : constitution des fichiers réflexion :

La précision du balayage est identique pour tous les échantillons mais la surface balayée a été ajustée en fonction de la taille des agrégats constitutifs de chaque dépôt.

Dépôts de Degussa P25 sur verre lisse :

1 couche :	balayage en X : 500 μm et 2000 points/mm balayage en Y : 200 μm et 2000 points/mm
4 et 5 couches :	balayage en X : 130 μm et 2000 points/mm balayage en Y : 130 μm et 2000 points/mm

Dépôts de gel n°1 sur verre lisse :

1 couche :	balayage en X : 1000 μm et 2000 points/mm balayage en Y : 200 μm et 2000 points/mm
2 à 4 couches :	balayage en X : 500 μm et 2000 points/mm balayage en Y : 200 μm et 2000 points/mm

Dépôts de gel n°2 sur verre lisse :

1 à 4 couches :	balayage en X : 130 μm et 2000 points/mm balayage en Y : 130 μm et 2000 points/mm
-----------------	--

b) Résultats.

Pour chaque catalyseur supporté nous visualisons une vue de dessus du fichier réflexion (cf. figures III.32 à III.43 en annexe 5). Les contrastes de couleur nous permettent de fixer un seuil à partir duquel est calculé le taux de portance, que nous assimilons à un taux de recouvrement.

N.B. : les images des fichiers réflexion ont une échelle en z en μm . Cependant, cette échelle représente l'intensité réfléchie. Les valeurs indiquées en μm sont donc proportionnelles aux intensités réfléchies.

Le tableau n° III.24, en annexe 6, donne les valeurs des seuils fixés et du taux de recouvrement pour les différents catalyseurs supportés. Nous avons, à titre indicatif, également rapporté dans ce tableau les valeurs de la rugosité R_a , calculées à partir des fichiers profils correspondants (la rugosité a tendance à augmenter avec le nombre de couches, mais cette augmentation n'est pas très régulière).

La figure n° III.44 présente l'évolution du taux de recouvrement en fonction du nombre de couches de dépôt pour les 3 types de catalyseurs supportés.

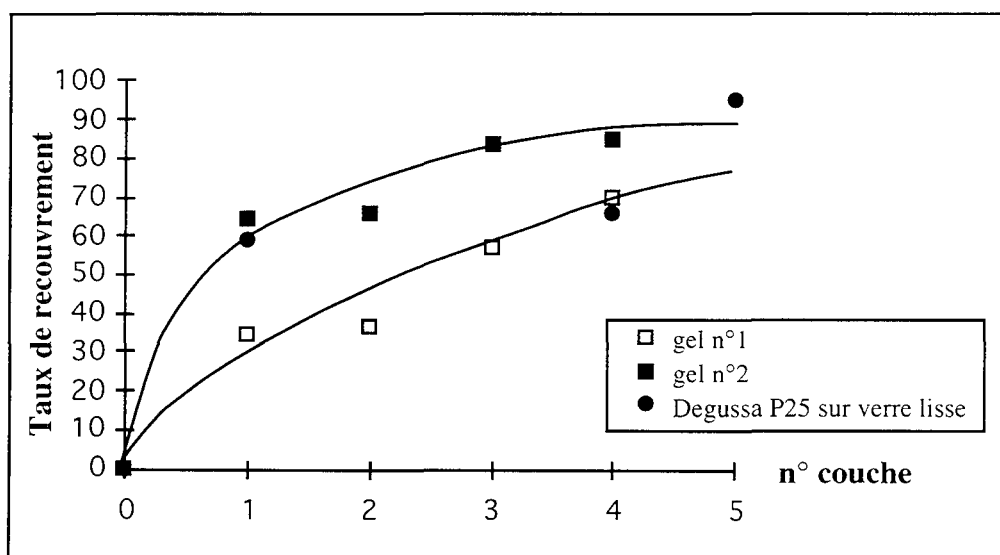


figure n°III.44 : Évolution du taux de recouvrement en fonction du nombre de couches de dépôt.

c) Conclusion

Pour le gel n°1, les valeurs du taux de recouvrement sont comparables à celles obtenues par quadrillage manuel des clichés de microscopie optique (cf. II.2.2.), bien que légèrement inférieures.

Pour le gel n°2, comme pour le dépôt de Degussa P25, on a dès la première couche, un taux de recouvrement important (ceci est également valable pour le Degussa déposé sur verre traité par HF, où le taux de recouvrement atteint 64 % en une couche).

III.3. TESTS D'ADHÉRENCE

Nous effectuerons deux types de test :
des attaques par un jet d'eau
des "scotch-tests"

III.3.1. Attaque par un jet d'eau

1) Principe de l'attaque et ordre de grandeur des forces exercées.

Les plaques recouvertes de catalyseur sont attaquées par un jet d'eau placé à une certaine incidence et dont l'ouverture est à une distance fixe de la plaque (cf. fig. III.45). L'échantillon est inséré dans une rainure pratiquée dans une plaque de PVC épaisse qui l'empêche de bouger.

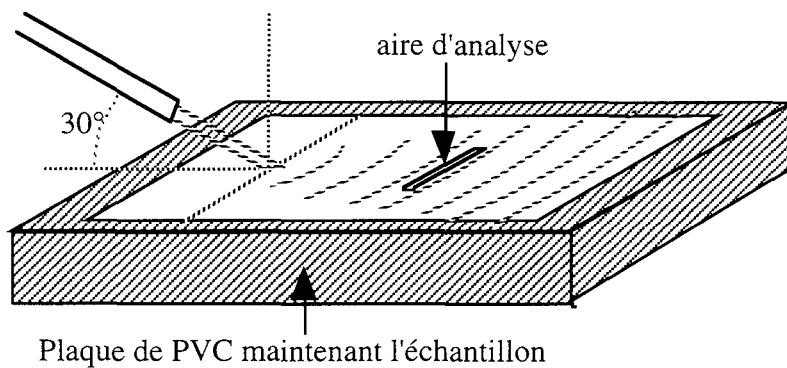


Fig. III.45 : dispositif d'attaque des catalyseurs supportés

On évalue les forces de frottement exercées sur la plaque à l'aide de corrélations sur le facteur de frottement (55) :

$$(f/2) = \tau_p / \rho u^2$$

ρ masse volumique du fluide (kg.m^{-3})

u vitesse du fluide hors couche limite (m.s^{-1})

τ_p contrainte de frottement à la paroi (Pa)

Cependant, ces corrélations sont valables pour des plaques "lisses". Or nos plaques comportent une certaine rugosité et leur état de surface se modifie au fur et à mesure de l'attaque. Le facteur de frottement $f/2$ n'est donc pas constant et on ne pourra pas avoir accès à des valeurs précises. Il est cependant intéressant de faire le calcul pour avoir une idée de l'ordre de grandeur des forces exercées (cf. annexe 7).

Le tableau suivant regroupe les résultats relatifs à l'attaque par un jet d'eau, comparé aux conditions d'utilisations courantes dans le réacteur photocatalytique. Les valeurs absolues des forces sont à prendre avec réserve, mais on peut quand même en déduire que les conditions d'attaque par le jet sont très rigoureuses par rapport à celles subies dans le réacteur.

	<u>Attaque par un jet</u>			<u>Dans le réacteur</u>
vitesse du fluide (m.s^{-1})	4,3	11	12	$1,1.10^{-2}$
vitesse moyenne de l'écoulement u_{∞} (m.s^{-1})	0,865	2,2	2,4	$1,1.10^{-2}$
Reynolds (Re_x)	64875	165000	180000	5280
facteur de frottement $f/2$	$1,59.10^{-3}$	$1,52.10^{-3}$	$1,54.10^{-3}$	$8,89.10^{-3}$
Contrainte à la paroi $\overline{\tau_p}$ (N.m^{-2})	1,9	7,7	8,75	$1,1.10^{-3}$
Travail fourni (J.m^{-2}) $W = \overline{\tau_p} \cdot u_{\infty} \cdot \Delta t$ ($\Delta t = 30\text{min}$)	2958	30492	37022	$2,16.10^{-2}$
Puissance fournie (W.m^{-2}) $P = W/\Delta t$	1,64	17	21	$1,21.10^{-5}$

Tableau n° III.25 : Forces de frottement exercé sur une plaque plane de catalyseur placée dans un écoulement d'eau parallèle

2) Analyse des effets de l'attaque.

a) Paramètre caractéristique

Nous analyserons les effets de l'attaque par profilométrie, en choisissant la rugosité R_a comme paramètre caractéristique. Pour tous les catalyseurs, on dispose d'une amplitude d'environ 90% entre le verre nu et recouvert de dépôt, ce qui nous laisse une bonne marge pour analyser l'éventuelle dégradation des échantillons après attaque par le jet.

Nous travaillerons avec les valeurs non filtrées de R_a , excepté pour les échantillons de Degussa P25 déposé sur verre traité par HF, où il est préférable de s'affranchir des ondulations du support en effectuant un filtrage haute fréquence à $100 \mu\text{m}$.

b) Relation entre rugosité et épaisseur du dépôt.

Si le support de nos catalyseurs n'est pas entièrement recouvert, R_a donne une évaluation correcte de l'épaisseur moyenne du dépôt. Afin de nous rendre compte de la validité

de cette estimation, nous avons effectué des "coupes" de nos dépôts en analysant au profilomètre des échantillons où on avait partiellement mis à nu le support. Ces profils sont représentés en annexe 8 (figures III.48 à III.51).

La référence de niveau étant prise sur le support dégagé, nous voyons que celui-ci reste accessible, même dans les parties recouvertes. On peut donc estimer que l'épaisseur du dépôt est de l'ordre de grandeur de la rugosité R_a calculée (ou légèrement inférieure). Les variations relatives de R_a sont donc approximativement celles de l'épaisseur.

c) Conditions d'analyse

Dans le cadre de notre étude, (effectuée sur des dépôts minces ne comportant qu'une couche), nous quantifierons donc les effets de l'attaque du jet par les variations relatives de la rugosité au cours du temps, calculées sur une zone fixée de la plaque. Nous retiendrons les valeurs non filtrées de R_a , excepté pour l'échantillon de P25 supporté par du verre traité par HF, pour lequel nous travaillerons sur des valeurs filtrées haute fréquence à 100 μm .

La taille de la zone d'analyse (placée orthogonalement à l'axe du jet) et la précision du balayage seront fixés comme suit :

en x (orthogonal à l'axe) : 10 mm et 2000 points par mm

en y (parallèle à l'axe) : 1 mm et 50 points par mm

Remarque 1 : pour un dépôt épais, (cf. figure III.52, annexe 8), les variations de R_a décrivent seulement l'altération de l'état de surface. La perte en catalyseur devrait donc, dans ce cas, être analysée en effectuant des coupes successives, mais cette méthode entraîne une destruction partielle de l'échantillon à chaque mesure.

Remarque 2 : au lieu d'effectuer de coupes pour vérifier l'accessibilité du support, nous pouvons utiliser les fichiers "réflexion" qui nous permettent d'estimer le taux de recouvrement du support.

3) Répartition des effets de l'attaque et position de la zone d'analyse :

Nos plaques mesurent 7,5 x 2,5 cm et le jet est placé dans l'axe, parallèlement à la plus grande longueur.

Nous avons voulu nous rendre compte de la répartition des effets de l'attaque sur la longueur et pour ce faire, effectué des manipulations en analysant ces effets à différentes distances du point d'impact du jet. Nous obtenons les courbes suivantes, pour différentes vitesses de jet, et pour une durée d'attaque de 5 minutes. (cf. figure n°III.53)

On constate que la variation la plus forte est obtenue au point d'impact, puis on a une diminution brutale, suivie d'un palier. Enfin, pour la vitesse la plus faible, les effets de l'attaque sont nuls à 5 cm du point d'impact. Nous nous placerons dans la zone où les effets de l'attaque sont uniformes, à 3 cm du point d'impact.

Variations relatives de la rugosité en fonction de la distance au point d'impact pour un dépôt de Degussa P25 calciné

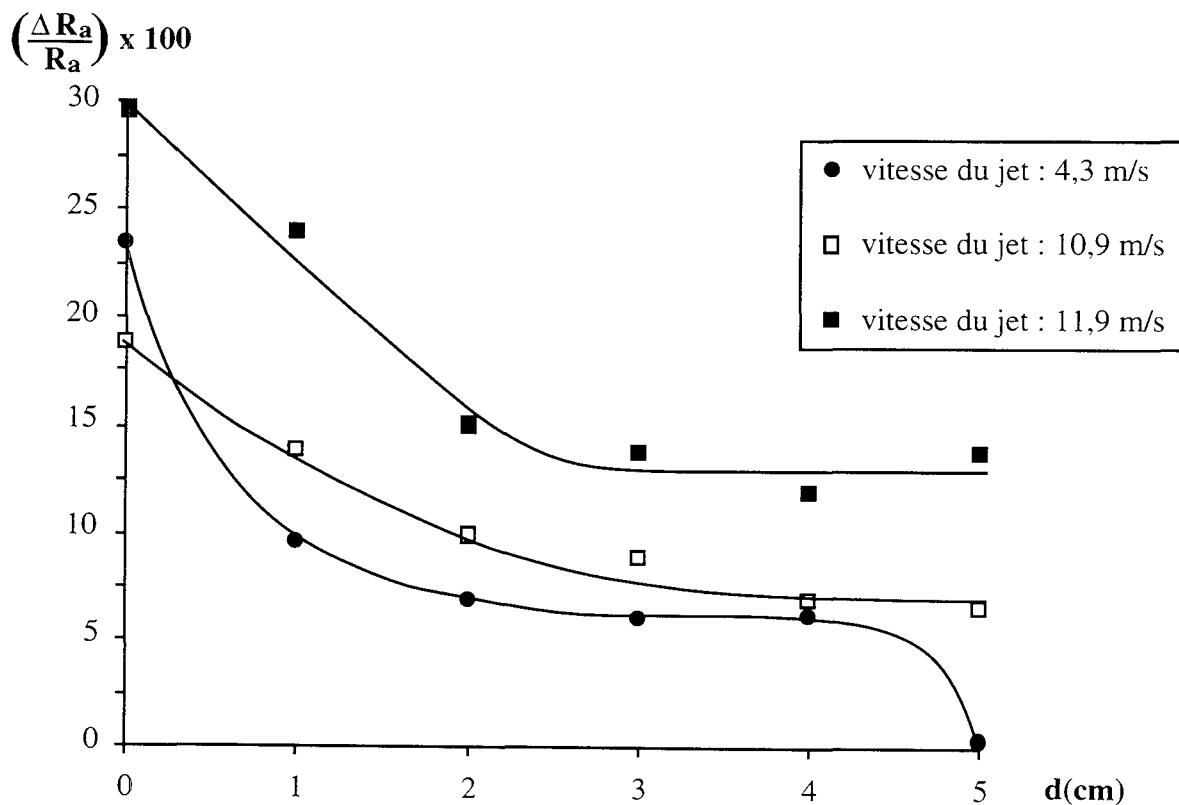


Figure n°III.53

4) Résultats

a) Variations de la rugosité en fonction de l'intensité du jet.

Nous avons effectué 3 séries d'essais sur des dépôts de Degussa P25 sur verre lisse en fixant la vitesse du jet à $4,3 \text{ m.s}^{-1}$, $10,9 \text{ m.s}^{-1}$ et $11,9 \text{ m.s}^{-1}$. Nous obtenons les courbes suivantes (cf. figure n° III.54). Les variations relatives de R_a (à 3 cm du point d'impact) sont d'autant plus importantes que l'intensité du jet est forte. et le temps d'attaque important.

Les courbes ont toutes la même allure : la perte de rugosité la plus importante a lieu dans les 30 premières minutes, puis on observe une érosion très lente, qui semble se stabiliser.

Les variations de R_a ne sont pas très élevées (au maximum 17%). L'érosion par un film d'eau laminaire ou turbulent n'est donc pas très importante, alors que nous avons constaté en les manipulant que ces dépôts ne résistaient pas à l'attrition provoquée par des contacts avec des matériaux solides.

Les faibles variations constatées pour le dépôt de P25 sur verre lisse, qui est, à priori, le plus fragile de nos catalyseurs supportés, nous permettent de supposer des variations encore plus faibles pour les autres échantillons. Pour les essais comparatifs, nous ne retiendrons donc que la plus forte intensité de jet, à savoir $11,9 \text{ m.s}^{-1}$.

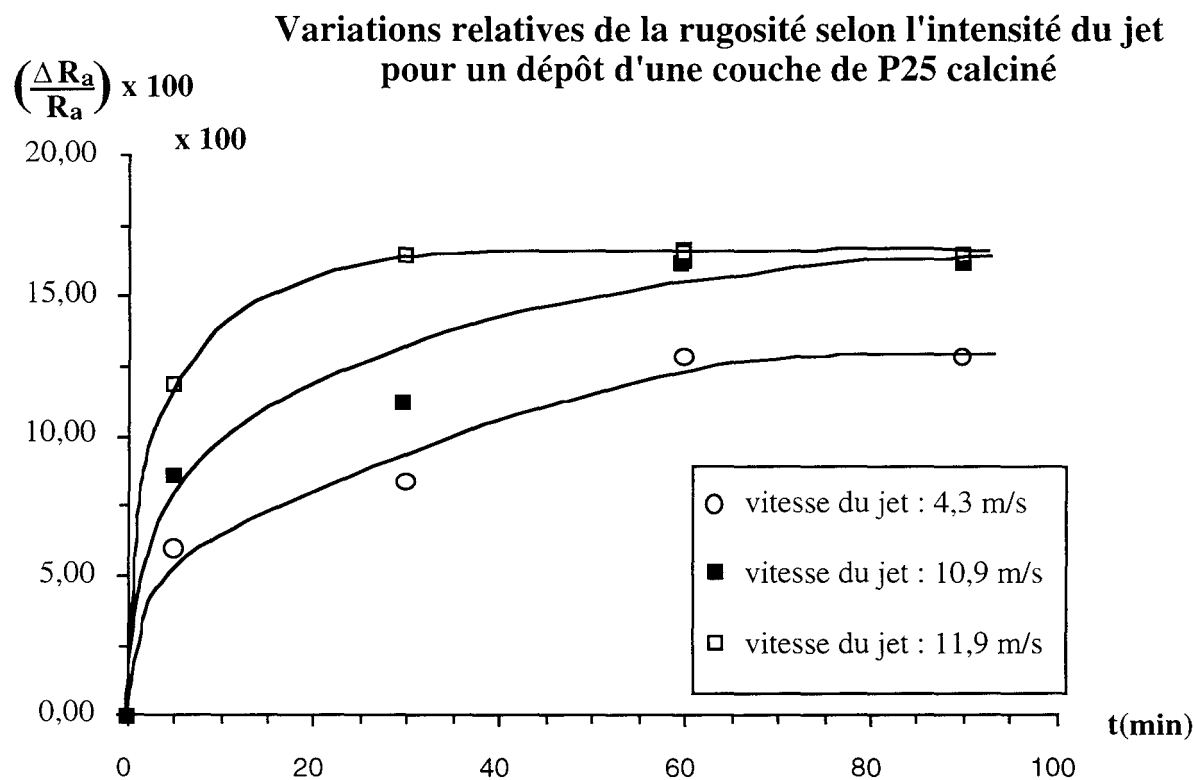


Figure n° III.54

b) Variations de la rugosité en fonction de la nature de l'échantillon.

Nous avons mesuré les variations relatives de Ra pour nos différents catalyseurs supportés, à 3 cm du point d'impact du jet, qui a une vitesse de 11,9 m.s⁻¹.

Ces variations sont calculées sur les surfaces non filtrées, sauf pour le dépôt de Degussa P25 sur verre traité, où on prend en compte les résultats filtrés haute fréquence à 100µm.

Nous obtenons les courbes ci-dessous (cf. figure n° III.55), qui nous permettent de comparer l'adhérence des différents dépôts, et plus particulièrement leur résistance à un écoulement d'eau.

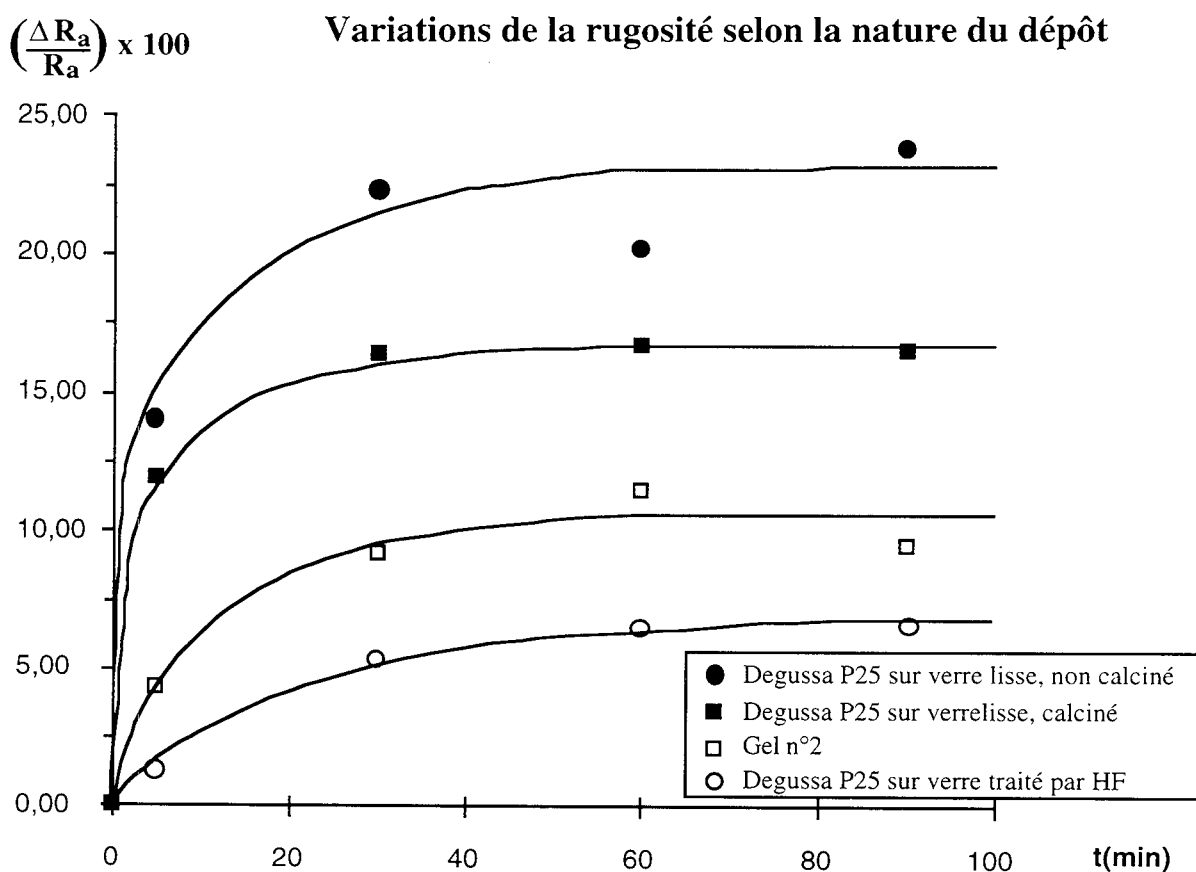


Figure n° III.55

Ces courbes présentent toutes le même aspect : la plus forte variation de la rugosité est subie pendant les 30 premières minutes d'attaque, et on assiste ensuite à une stabilisation. Le niveau de stabilisation varie suivant la nature de l'échantillon. :

La plus forte dégradation est obtenue pour le Degussa P25 déposé sur du verre lisse sans calcination préalable, dépôt pour lequel les seules forces d'adhésion sont à priori des forces électrostatiques. Une calcination de 4 heures à 450°C augmente un petit peu la tenue du

catalyseur, probablement à cause de la création de quelques liens chimiques (Si -O- Ti) obtenus à haute température par élimination d'une molécule d'eau entre un groupe silanol et un hydroxyle de surface de TiO₂.

Le dépôt sol-gel présente une meilleure adhésion, due tout d'abord à un bon ancrage mécanique (le gel est déposé sous forme liquide), qui favorise lui-même à son tour l'apparition de liens chimiques nombreux lors de la calcination.

Le prétraitement du verre par l'acide fluorhydrique et la soude augmente beaucoup la tenue du catalyseur. Les échantillons réalisés par cette méthode sont les plus résistants, car on combine ici plusieurs modes d'adhésion :

- *adhésion électrostatique* des petites particules de Degussa P25 sur le verre

- *adhésion mécanique* : le support est ramolli en surface lors de l'attaque par HF, durant laquelle il se forme une sorte de gel, partiellement éliminé lors de la neutralisation à la soude. Dans ce gel résiduel de surface, les grains de TiO₂ peuvent s'ancrer mécaniquement, ce qui contribue à augmenter l'adhérence.

- *adhésion chimique* : la densité de surface du support en groupements hydroxyles est augmentée par le prétraitement, ce qui favorise le développement de nombreux ponts chimiques lors de la calcination

- *effet protecteur du relief* : le relief créé lors de l'attaque acide du support protège les parties du dépôt situé dans les creux

Remarque :

La vitesse du jet employé est très élevée par rapport à celle que l'on peut s'attendre à trouver dans un réacteur photocatalytique, où elle ne dépassera vraisemblablement pas 1 m.s⁻¹.

De plus, l'incidence du jet a été choisie de façon à fournir une attaque la plus forte possible, alors que dans un réacteur, on aura souvent un écoulement parallèle laminaire, avec seulement parfois de petites turbulences aléatoires.

On est donc ici dans des conditions beaucoup plus sévères que dans un réacteur réel et on peut donc extrapoler les durées d'analyse à des durées de vies réelles beaucoup plus longues.

III.3.2. "Scotch-tests"

1) Principe

Le principe de ces tests est d'appliquer un ruban adhésif sur les échantillons de catalyseur supporté, en exerçant une pression uniforme, de décoller ces adhésifs à une vitesse constante, puis de mesurer la part du dépôt arrachée par l'adhésif (cf. Ch II.3.3.).

Les tests précédents mesuraient plutôt la tenue des catalyseurs dans leurs conditions d'utilisation courantes (contact avec un écoulement d'eau), alors que ceux-ci permettent d'évaluer leur résistance à l'arrachement par des substances solides.

L'adhésif choisi est renforcé par des fibres de verre afin de ne pas céder et de ne pas dilater en longueur lors de la traction. Il s'agit d'un adhésif courant, de largeur 19 mm, fabriqué par PLASTO SA. On applique cet adhésif de façon homogène sur toute la longueur de nos plaques à l'aide d'un rouleau de 200 g. Il faut ensuite laisser reposer l'échantillon environ 5 minutes afin de laisser sécher la colle de l'adhésif.

Le décollage de l'adhésif se fait grâce au dispositif de traction TCD 500 SS fabriqué par INDELCO(cf. Ch II.3.3.), à une vitesse de 10 millimètres par minute. Une extrémité de la plaque est engagée dans une mâchoire fixe et l'extrémité libre de l'adhésif dans une mâchoire mobile reliée à un dynamomètre permettant d'enregistrer l'intensité des forces d'arrachage exercées (cf. fig.II.22, Chap. II). On effectue donc un décollage à 180°.

Après le décollage de l'adhésif, la tenue des catalyseurs supportés pourra être évaluée de plusieurs façons :

- en interprétant les courbes forces-déplacement
- en mesurant les variations de la rugosité par profilométrie
- en estimant la variation du taux de recouvrement par les fichiers réflexion

2) Résultats

a) Interprétation des courbes forces-déplacement

a.1. Ordre de grandeur des forces exercées

Le dispositif de traction enregistre la force d'arrachage exercée en fonction du déplacement de la mâchoire. (cf. figures III.56 à III.59, annexe 9).

On peut calculer la force moyenne F_{moy} exercée pendant une manipulation en effectuant la moyenne arithmétique des valeurs enregistrées.

Le travail exercé est alors :

$$W = F_{\text{moy}} \cdot \Delta d \quad (\text{Joules})$$

Soit par unité de surface :

$$W_s = W / \Omega = W / (\Delta d.l_a) \quad (\text{Joules.m}^2)$$

l_a largeur de l'adhésif. (19 mm)

La puissance exercée est donnée par :

$$P = W / \Delta t \quad (\text{Watts})$$

Δt a été fixé à 4 minutes pour toutes les manipulations

La puissance par unité de surface est :

$$P_s = P / (\Delta d.l_a) \quad (\text{Watts} / \text{m}^2)$$

Les valeurs de F_{moy} , W , W_s , P et P_s sont données dans le tableau III.26 pour les différents échantillons testés.

Nature des Échantillons	Δl (cm)	F_{moy} (Newtons)	F_{smoy} (N.m^{-2})	W (Joules)	W_s (J.m^{-2})	P (Watts)	P_s (W.m^{-2})
verre lisse sans dépôt	3,43	2,80	4293	$9,61.10^{-2}$	147,4	$4,0.10^{-4}$	0,614
P25 sur verre lisse	3,45	4,55	6949	$1,57.10^{-1}$	239,5	$6,5.10^{-4}$	0,998
P25 sur verre traité	3,41	3,61	5565	$1,23.10^{-1}$	190,0	$5,2.10^{-4}$	0,792
Gel n°2 sur verre lisse	2,35	1,24	2774	$2,92.10^{-2}$	65,3	$1,2.10^{-4}$	0,272

Tableau n° III.26 : Ordre de grandeurs des forces exercées pendant les scotch-tests

Remarque :

Si on compare les ordres de grandeurs du tableau III.26 avec les estimations effectuées en annexe pour l'attaque des plaques par un jet d'eau (cf. tableau III.25, annexe 7), on s'aperçoit que la force moyenne par unité de surface est globalement 500 fois plus élevée (4500 N.m^{-2} contre environ 9 N.m^{-2} pour le jet). En revanche, le travail et la puissance exercées par unité de surface sont respectivement 250 fois et 30 fois supérieures avec le jet.

Lors des scotch-tests, on transfère moins d'énergie aux plaques de catalyseur mais l'intensité des forces exercées est beaucoup plus élevée. Alors que le jet d'eau était relativement représentatif des conditions subies par un catalyseur supporté placé dans un réacteur, les scotch-tests figurent plutôt les forces d'arrachement provoquées par un contact avec un corps solide.

a.2 Courbes Forces-déplacement

Nous avons fixé, pour toutes les expériences, un déplacement de 40 mm à une vitesse de 10 mm.min⁻¹.

Or les courbes enregistrées font état d'un déplacement Δd inférieur à 40 mm pour tous les échantillons, y compris pour le blanc réalisé avec une plaque de verre lisse sans dépôt. Ces courbes présentent par ailleurs des ondulations périodiques assez régulières. (cf. annexe 9).

Ces ondulations et ces valeurs de Δd sont dues au fait que le ruban adhésif n'est pas indéformable, en dépit des renforts en fibres de verre (qui sont placées dans le sens de la traction, ce qui empêche la rupture mais pas l'étirement).

On a donc, au cours d'une expérience, des périodes d'élongation de l'adhésif avec augmentation de la force exercée. Lorsque cette force atteint une certaine valeur critique F_{\max} , il se produit une rupture, qui peut avoir lieu à différents niveaux (cf. fig. III.60) . Suite à cette rupture, l'adhésif se décolle et la force exercée chute brutalement. On assiste ensuite à une nouvelle période d'élongation.

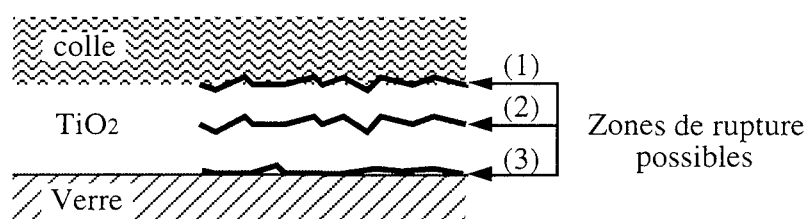


Fig. III.60. : Ruptures produites lors du décollement d'un adhésif appliqué sur un catalyseur supporté

Les courbes forces-déplacement sont données en annexe 9 pour les différents catalyseurs supportés.

La courbe relative au support de verre sans dépôt (courbe III.56, annexe 9) présente de petites fluctuations autour de la moyenne. On a une valeur de $\Delta F = F_{\max} - F_{\min}$ de 2 Newton en moyenne, ce qui représente la force nécessaire pour créer une rupture entre la colle et le verre. (cf. fig. III.61)

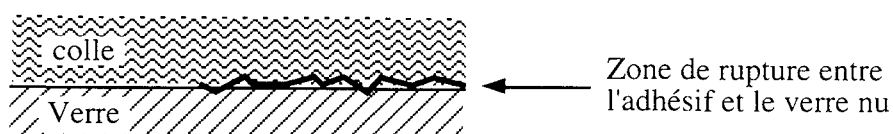


Fig. III.61 : Rupture produite lors du décollement d'un adhésif appliqué sur une plaque de verre

La courbe du P25 déposé sur du verre lisse (courbe III.57, annexe 9) présente des amplitudes plus fortes, avec un ΔF de 4 Newton en moyenne. La rupture qui se produit est vraisemblablement de type (2) ou (3), (cf. fig. III.60).

La courbe du gel n°2 a, quand à elle, sensiblement la même allure que celle du verre lisse (courbe III.58, annexe 9), avec un ΔF de 2,5 Newton. Cette faible valeur de ΔF est surprenante car le dépôt sol-gel est supposé bien adhérent, ce qui devrait conduire à des valeurs de ΔF élevées. On peut néanmoins supposer que dans ce cas, la rupture est de type (1) (cf. fig. III.60), donc analogue à celle du verre, indiquant une résistance mécanique élevée.

La courbe du dépôt de P25 sur verre prétraité (courbe III.59 annexe 9) est celle qui présente la plus grande amplitude de variation des forces, avec un ΔF de 6,5 Newton. On peut donc supposer que la force à exercer pour produire une rupture de type (2) ou (3) est grande, et que le dépôt est par conséquent adhérent, mais cassant, contrairement au dépôt de gel n°2.

Conclusion sur les mesures de force :

Nous pouvons proposer une explication qualitative des courbes forces-déplacement. Cependant, ce type d'interprétation est surtout valable lorsqu'on a des dépôts filmogènes, et qu'on effectue des tests de pelage en arrachant le dépôt. La force nécessaire à cet arrachage est alors une mesure fiable de l'adhérence.

Dans notre cas, le dépôt est pulvérulent et les résultats sont plus aléatoires, en particulier à cause de l'incertitude sur la localisation du point de rupture.

Ces tests tendent toutefois à montrer une forte adhérence au verre et une grande solidité intrinsèque du sol-gel n°2, contrairement au dépôt de P25. Le traitement du support dans ce dernier cas augmente la qualité de l'ancrage mais ne modifie pas les propriétés intrinsèques du dépôt.

b) Variations de la rugosité

Nous avons analysé les échantillons avant et après décollage de l'adhésif, en effectuant un balayage avec une précision de 2000 points/mm en x et en y. Les variations relatives de R_a sont portées dans le tableau III.27. Notons qu'il s'agit de valeurs calculées sur les surfaces non filtrées, sauf pour l'échantillon de Degussa P25 sur verre traité, où nous avons calculé R_a pour la surface filtrée haute fréquence à 100 μm .

Nature des Échantillons	Variation relative
P25 sur verre lisse	- 37 %
P25 sur verre traité	- 22 %
Gel n°2 sur verre lisse	- 3 %

Tableau n° III.27 : Variations de la rugosité après un scotch-test

Les variations de rugosité sont plus importante qu'avec le jet d'eau, du moins en ce qui concerne les dépôts de Degussa P25.

On remarque que le dépôt sol-gel est remarquablement résistant à l'arrachement, et que le traitement du verre par HF avant dépôt de Degussa P25 permet de réduire de moitié la perte en catalyseur.

Parallèlement à cette analyse quantitative, nous avons visualisé les variations de l'état de surface des catalyseurs grâce à l'imagerie du profilomètre.

annexe 10, figures III.62 et III.63 : dépôt de Degussa P25 sur verre lisse, respectivement avant et après scotch-test

annexe 10, figures III.64 et III.65 : dépôt de Degussa P25 sur verre traité à l'acide fluorhydrique, respectivement avant et après scotch-test

annexe 10, figures III.66 et III.67 : dépôt de gel n°2 sur verre lisse, respectivement avant et après scotch-test

c) Variations du taux de recouvrement

Ces variations ont été estimées à l'aide des fichiers réflexion des échantillons avant scotch-test et après scotch-test (cf. annexe 11, figures III.68 à III.73).

Dans le cas de l'échantillon de gel n°2, nous avons pu effectuer cette estimation sans problème. Nous avons fixé un seuil de réflexion de 0,60 mm, ce qui nous donne un taux de recouvrement de 58,61 %, comparé à 64,57 % avant attaque, d'où une baisse de 6 %.

Dans le cas des échantillons de P25, nous avons rencontré un problème car nous avons sur les images trois zones distinctes d'intensité de réflexion au lieu de deux (cf. figures III.69 et III.71 en annexe 11). Nous supposons que ceci est dû à la présence de colle sur les échantillons. Ceci rend impossible toute estimation du taux de recouvrement, car nous ne savons si la colle recouvre du TiO₂ ou du verre. La présence de colle remet également en cause les valeurs des variations relatives de R_a présentées dans le tableau III.29).

L'exploitation des fichiers réflexion peut être intéressante car elle permet à priori de faire la différence entre deux matériaux qui n'ont pas le même pouvoir réfléchissant. Cette méthode a cependant ses limites et la présence de plus de deux corps différents (dans notre cas on rajoute de la colle), rend toute interprétation hasardeuse.

3) Conclusion

Les résultats des scotch-tests ne sont pas aussi satisfaisants que ceux obtenus avec le jet. Cependant, il semble que de tous les dépôts, le sol-gel n°2 soit celui qui résiste le mieux à l'arrachement. Le dépôt de P25 déposé sur verre traité résiste lui-même mieux que celui déposé sur verre lisse.

III.4. CONCLUSIONS SUR LES CARACTERISATIONS PHYSIQUES DES CATALYSEURS SUPPORTES

Nous avons, dans ce chapitre, effectué une caractérisation des dépôts de TiO₂ commercial Degussa P25 et des dépôts sol-gel. Rappelons les principaux résultats de cette étude.

Le dépôt de TiO₂ commercial Degussa P25 a été réalisé sur verre lisse et sur verre prétraité à l'acide fluorhydrique et à la soude. Les catalyseurs ainsi réalisés ont un aspect et recouvrent totalement le support. Le fait d'acidifier à pH 3 les suspensions de TiO₂ avant de les déposer conduit à une répartition encore plus homogène des particules de catalyseur sur le support. Ce type de dépôt a une épaisseur de quelques centaines de nanomètres.

Deux types de dépôt sol-gel ont été réalisés en utilisant le tétraisopropoxyde de titane comme précurseur. Le mode de préparation du gel influe beaucoup sur la morphologie des catalyseurs supportés. Une hydrolyse partielle du précurseur donne un gel visqueux et donc un dépôt épais d'environ 20 µm, le sol-gel "grossier". Une hydrolyse plus complète donne un gel fluide et un dépôt mince de quelques centaines de nanomètres, le sol-gel "fin". Ces dépôts subissent un retrait volumique important lors de la calcination, ce qui leur donne un aspect "craquelé" et conduit à un taux de recouvrement du support plus faible qu'avec le TiO₂ commercial. Le sol-gel "fin" présente toutefois une amélioration de texture par rapport au sol-gel "grossier". Il est constitué d'agrégats plus petits et répartis plus régulièrement, et le taux de recouvrement du support est plus important.

L'analyse aux rayons X a montré que ces dépôts sol-gel contiennent du TiO₂ sous sa forme anatase, mais ne sont sans doute pas entièrement constitués de TiO₂ cristallin.

Nous avons, dans ce chapitre, essayé d'évaluer l'adhérence des dépôts en effectuant deux types d'expérience.

L'attaque des catalyseurs par un jet d'eau à forte vitesse a montré que le dépôt le plus résistant dans un écoulement d'eau était celui réalisé à partir de TiO₂ P25 déposé sur du verre traité à l'acide fluorhydrique. Il ressort également de cette étude que tous nos dépôts, y compris les plus "fragiles", n'étaient pas beaucoup détériorés dans les conditions d'attaque de notre test, qui sont cependant beaucoup plus sévères que celles rencontrées ordinairement dans un réacteur photocatalytique.

Les scotch-tests devaient permettre d'évaluer la résistance des catalyseurs à l'arrachement provoquée par un contact avec un corps solide. Les résultats de ces tests sont à considérer avec réserve. Il semble néanmoins que les catalyseurs résistent moins bien à

l'arrachement qu'aux frottements exercés par un écoulement d'eau. Il apparaît toutefois que les dépôts sol-gel sont les plus résistants à l'arrachement.

Ces tentatives d'évaluation de l'adhérence constituent une approche tout à fait nouvelle et donnent des résultats prometteurs. Il convient toutefois d'affiner les conditions expérimentales et les méthodes d'analyse.

Dans ce chapitre, nous avons donc décrit de façon très complète la morphologie et l'adhérence de nos dépôts. Dans le chapitre suivant, nous verrons comment ces caractéristiques affectent les propriétés d'absorption de la lumière et l'activité photocatalytique de nos catalyseurs supportés.

CHAPITRE III

ANNEXES

annexe 1 : masses de catalyseur déposées

annexe 2 : observation des catalyseurs supportés par microscopie

annexe 3 : reproductibilité des analyses de profilométrie

annexe 4 : images des fichiers profil

annexe 5 : images des fichiers réflexion

annexe 6 : taux de recouvrement des catalyseurs supportés

annexe 7 : force exercée sur une plaque plane par un écoulement

annexe 8 : profils de coupe des catalyseurs supportés

annexe 9 : courbes forces -déplacement associées aux scotch-tests

annexe 10 : images des fichiers profils avant et après scotch-tests

annexe 11 : images des fichiers profils avant et après scotch-tests

**ANNEXE 1 : REALISATION DES CATALYSEURS SUPPORTES, MASSES
DE TiO₂ DEPOSEES**

Tableau n°III.1 : Masse de TiO₂ déposée à partir du gel n°1

nombre total de couches	n° de couche	masse de la couche (mg)	masse cumulée (mg)	masse moyenne par couche (mg)
1 couche	1	54	54	54,00
2 couches	1	38	38	62,50
	2	87	125	
3 couches	1	47	47	66,00
	2	78	125	
	3	74	199	
4 couches	1	32	32	68,50
	2	71	103	
	3	140	243	
	4	31	274	
6 couches	1	20	20	55,00 (moy : 61,20)
	2	63	83	
	3	53	136	
	4	34	170	
	5	51	221	
	6	108	329	

masse moyenne déposée par couche : 0,33 mg/cm²

Tableau n°III.2 : Masse de TiO₂ déposée à partir du gel n°2

nombre total de couches	n° de couche	masse de la couche (mg)	masse cumulée (mg)	masse moyenne par couche (mg)
1 couche	1	9	9	9,00
2 couches	1	8	8	13,00
	2	18	26	
3 couches	1	6	6	10,70
	2	13	19	
	3	13	32	
nombre total de couches	n° de couche	masse de la couche (mg)	masse cumulée (mg)	masse moyenne par couche (mg)
4 couches	1	5	5	11,75
	2	13	18	
	3	9	27	
	4	20	47	
5 couches	1	9	9	11,20
	2	10	19	
	3	15	34	
	4	10	44	
	5	12	56	
6 couches	1	7	7	14,00
	2	11	18	
	3	22	40	
	4	14	54	
	5	14	68	
	6	16	84	
7 couches	1	11	11	17,00 (moy : 12,40)
	2	18	29	
	3	16	45	
	4	19	64	
	5	18	82	
	6	18	100	
	7	20	120	

masse moyenne déposée par couche : 0,07 mg/cm²

Tableau n°III.3 : Masse de TiO₂ Degussa P25 déposée sur verre lisse
Catalyseurs non calcinés

Nombre de couches	Masse déposée (mg)	Masse moyenne par couche (mg)
1	11	11,00
2	22	11,00
3	34	11,33
4	42	10,50
5	53	10,60

masse moyenne déposée par couche : 0,06 mg/cm²

Tableau n°III.4 : Masse de TiO₂ Degussa P25 déposée sur verre lisse
Catalyseurs calcinés

Nombre de couches	Masse déposée (mg)	Masse moyenne par couche (mg)
1	8	8,00
2	20	10,00
3	34	11,33
4	42	10,50
5	48	9,60

masse moyenne déposée par couche : 0,06 mg/cm²

**ANNEXE 2 : OBSERVATION DES CATALYSEURS SUPPORTES
PAR MICROSCOPIE**

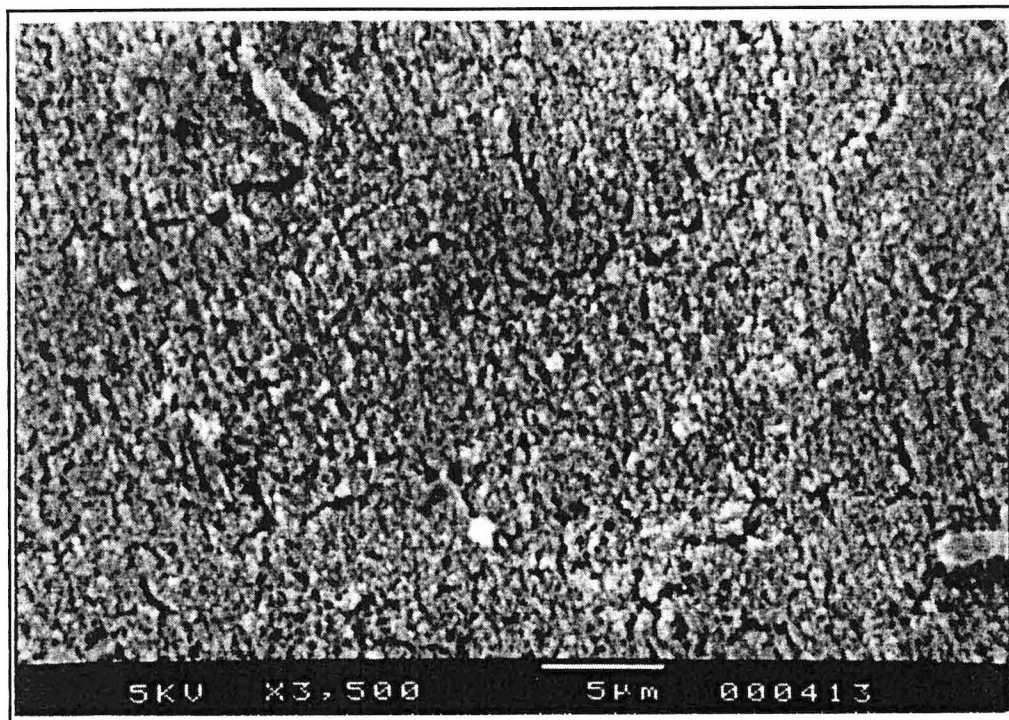


Fig. III.2 : observation d'un dépôt de Degussa P25 par microscopie électronique

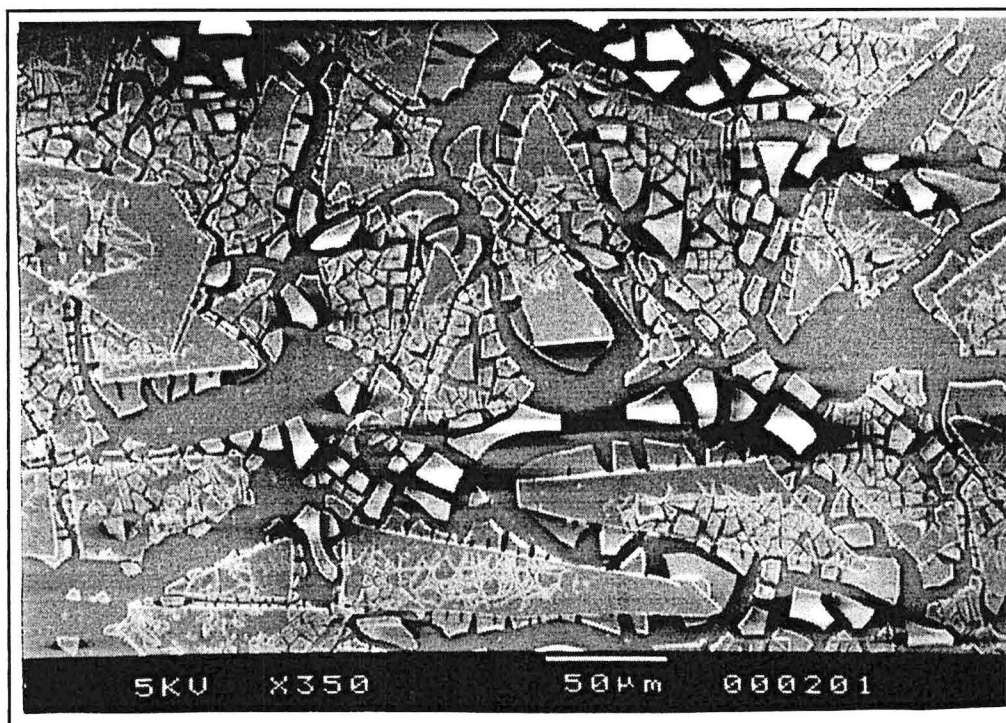


Fig. III.3 : observation d'un dépôt de sol-gel n°1 (1 couche) par microscopie électronique

MICROSCOPIE OPTIQUE :  20 μm - Microscope optique

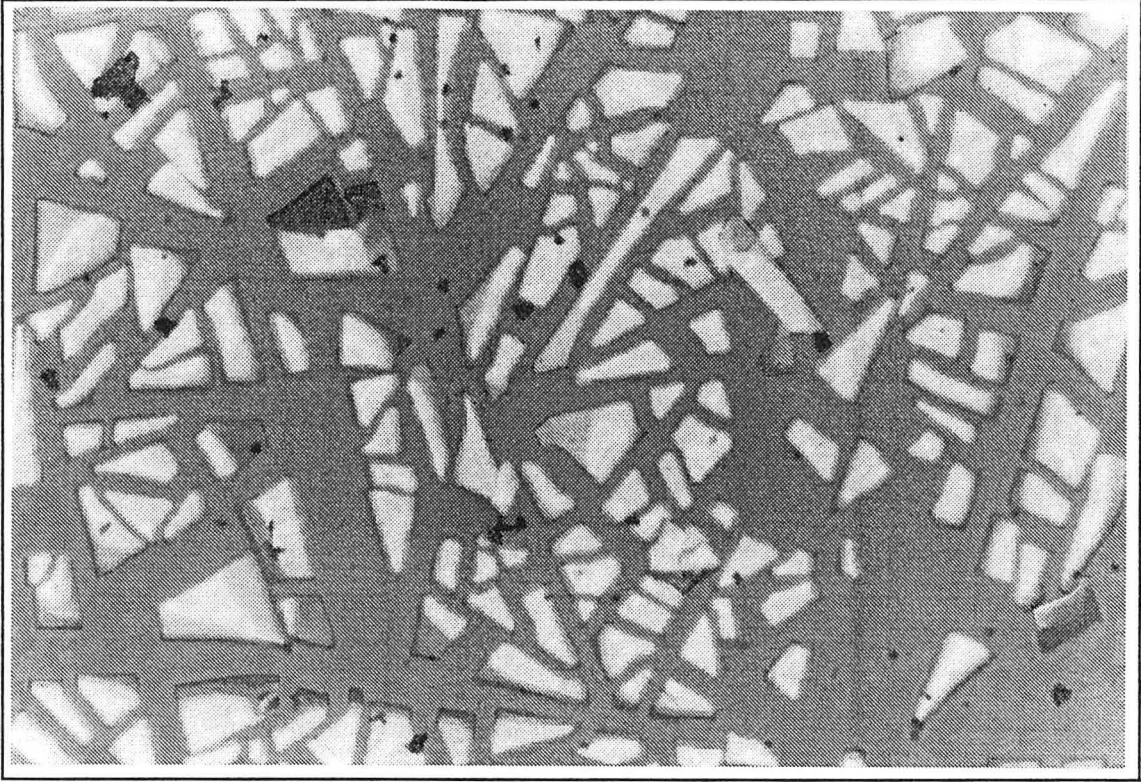


Fig. III.4 : observation d'un dépôt de sol-gel n°1 (1 couche) par microscopie optique

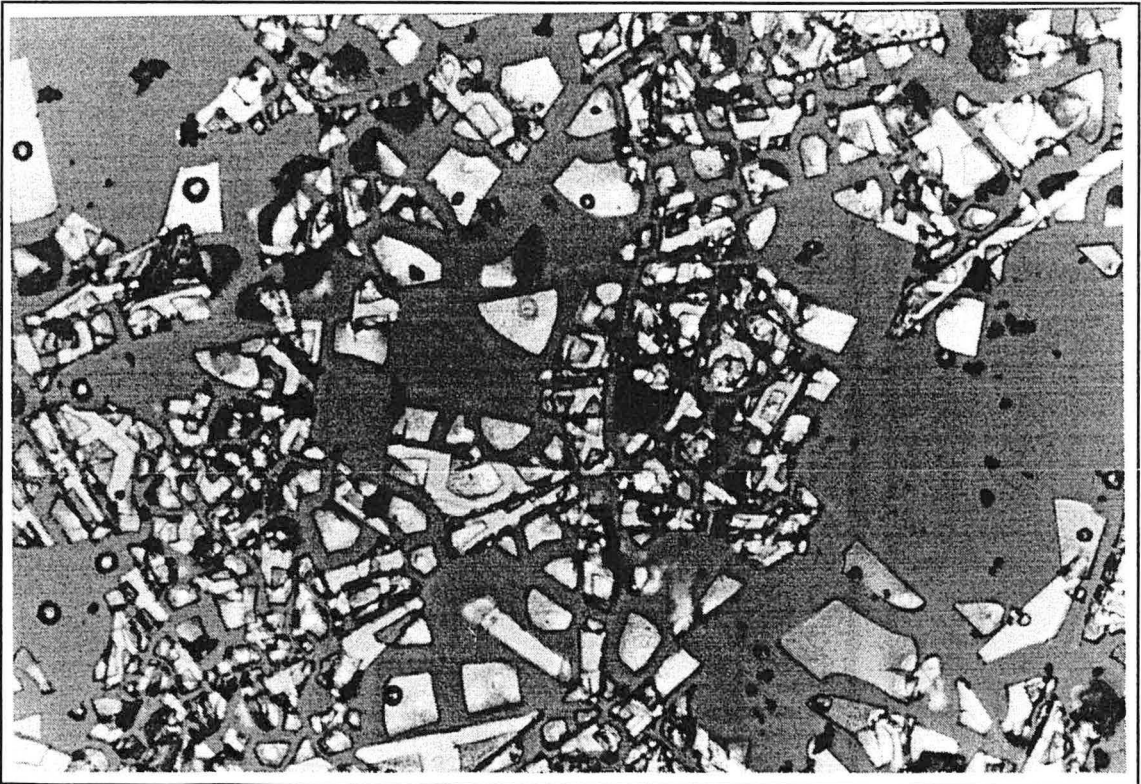


Fig. III.5 : observation d'un dépôt de sol-gel n°1 (2 couches) par microscopie optique

MICROSCOPIE OPTIQUE :  20 μm - Microscope optique

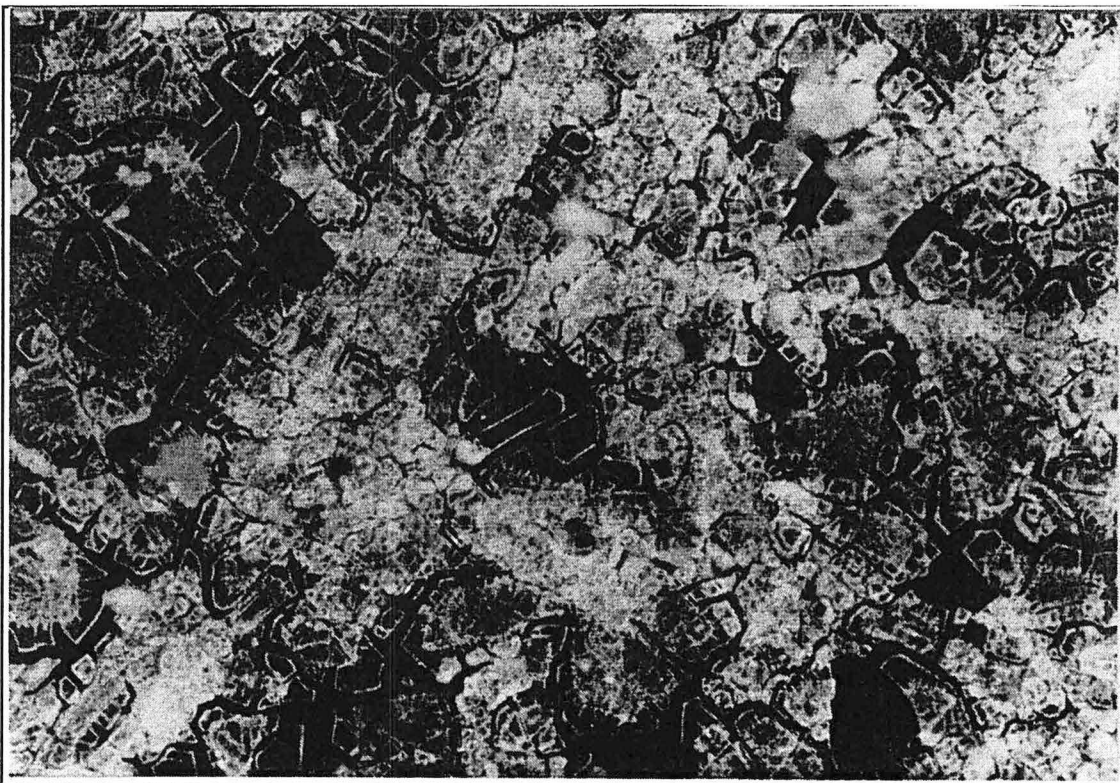


Fig. III.6 : observation d'un dépôt de sol-gel n°1 (3 couches) par microscopie optique

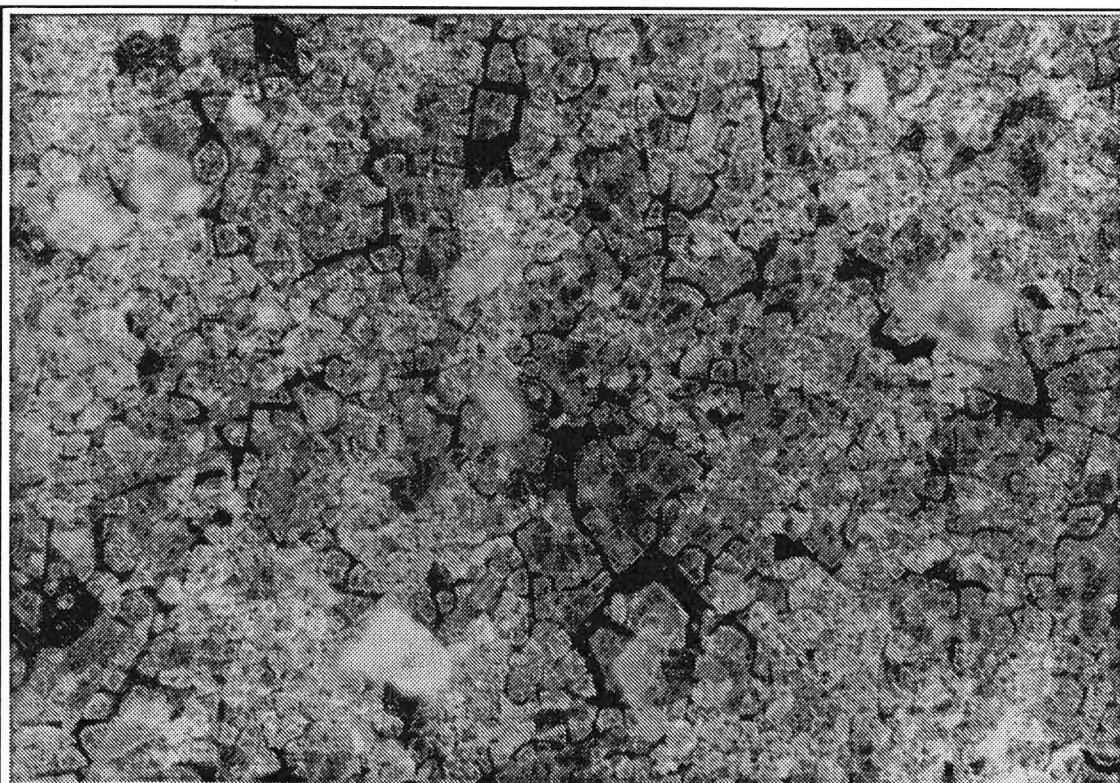


Fig. III.7 : observation d'un dépôt de sol-gel n°1 (4 couches) par microscopie optique

ANNEXE 3 : REPRODUCTIBILITE DES ANALYSES DE PROFILOMÉTRIE

D1	R_a	R_q	R_{sk}	R_{ek}	ΔZ_{max}	S_{dev}
Redressée	482,6 nm	712,7 nm	2,14	13,04	12,06 μm	118,7 %
HF 100 μm	428,6 nm	618,5 nm	1,69	10,39	10,40 μm	118,3 %
HF 10 μm	269,7 nm	371,8 nm	0,38	5,85	6,620 μm	114,5 %
HF 3 μm	114,2 nm	155,9 nm	0,22	5,39	2,518 μm	105,6 %

Tableau n° III.3 : 1^{ère} analyse (fichier = D1)

D2	R_a	R_q	R_{sk}	R_{ek}	ΔZ_{max}	S_{dev}
Redressée	465,2 nm	772,8 nm	4,11	35,58	15,40 μm	117,8 %
HF 100 μm	455,0 nm	719,8 nm	2,70	20,42	12,75 μm	117,8 %
HF 10 μm	259,5 nm	363,9 nm	0,41	6,12	5,732 μm	113,9 %
HF 3 μm	110,3 nm	152,5 nm	0,26	5,66	2,207 μm	105,4 %

Tableau n° III.4 : 2^{ème} analyse (fichier = D2)

D3	R_a	R_q	R_{sk}	R_{ek}	ΔZ_{max}	S_{dev}
Redressée	467,7 nm	747,5 nm	3,78	29,44	13,88 μm	118,8 %
HF 100 μm	413,6 nm	606,2 nm	2,08	15,61	11,59 μm	117,8 %
HF 10 μm	273,1 nm	368,5 nm	0,42	5,19	5,541 μm	114,6 %
HF 3 μm	116,1 nm	156,2 nm	0,26	4,94	2,464 μm	105,7 %

Tableau n° III.5 : 3^{ème} analyse (fichier = D3)

D4	R_a	R_q	R_{sk}	R_{ek}	ΔZ_{max}	S_{dev}
Redressée	449,3 nm	825,2 nm	4,37	32,51	14,18 μm	115,4 %
HF 100 μm	418,2 nm	694,9 nm	2,43	17,90	12,66 μm	115,3 %
HF 10 μm	234,6 nm	331,2 nm	0,47	6,70	5,361 μm	111,9 %
HF 3 μm	101,4 nm	140,2 nm	0,28	5,83	2,250 μm	104,7 %

Tableau n° III.6 : 4^{ème} analyse (fichier = D4)

D5	R_a	R_q	R_{sk}	R_{ek}	ΔZ_{max}	S_{dev}
Redressée	471,6 nm	807,3 nm	4,70	32,93	15,48 μm	118,3 %
HF 100 μm	443,1 nm	703,5 nm	2,67	19,30	14,56 μm	117,9 %
HF 10 μm	230,3 nm	351,6 nm	0,56	7,32	5,524 μm	112,6 %
HF 3 μm	110,2 nm	158,8 nm	0,32	6,08	2,321 μm	104,6 %

Tableau n° III.7 : 5^{ème} analyse (fichier = D5)

ANNEXE 4 : IMAGES DES FICHIERS PROFILS

Toposurf

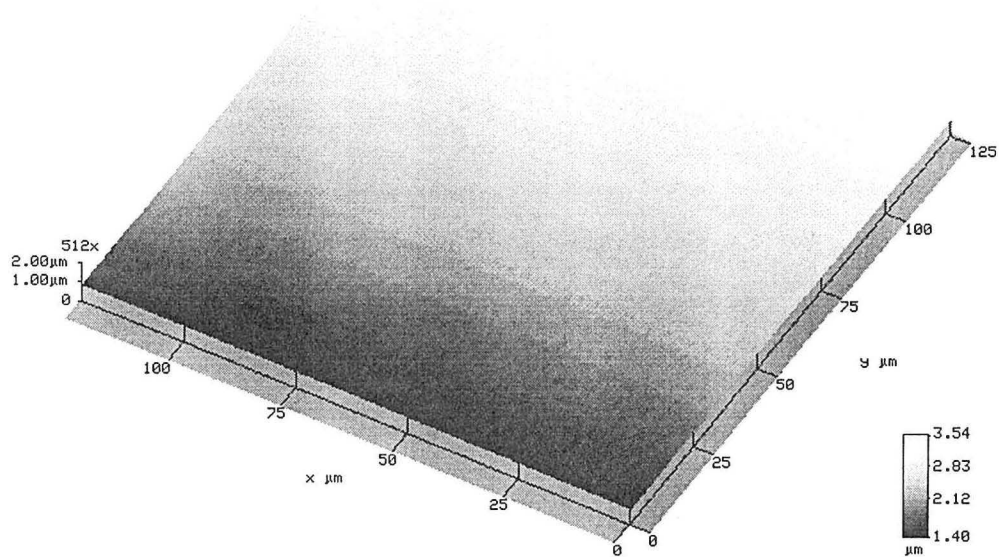


Fig. III.10 : verre lisse sans dépôt

Toposurf

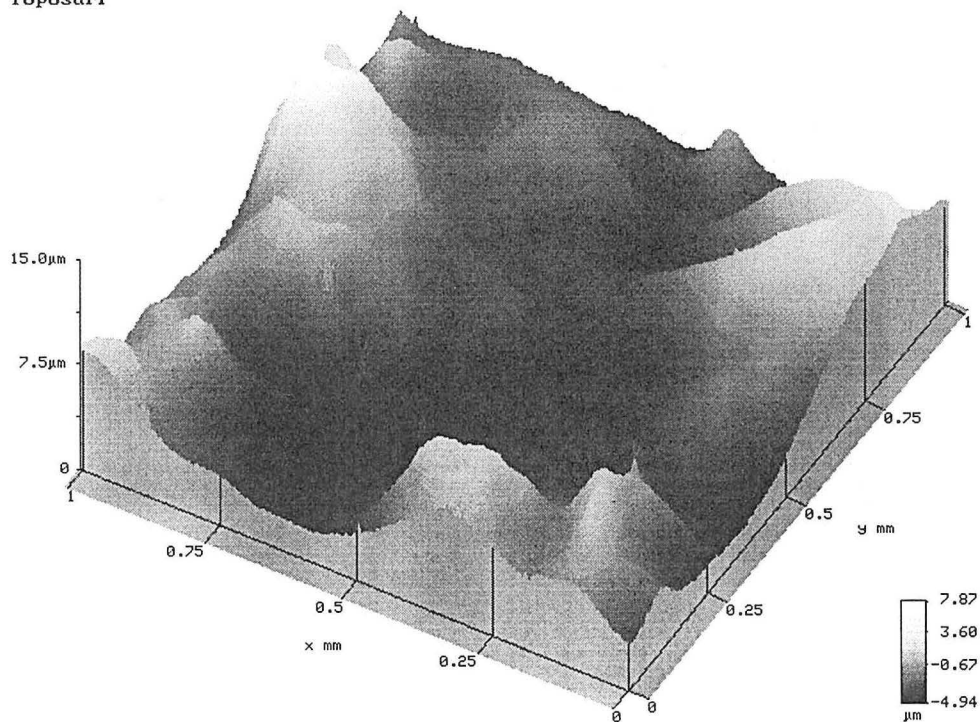


Fig. III.11 : verre attaqué par l'acide fluorhydrique, sans dépôt

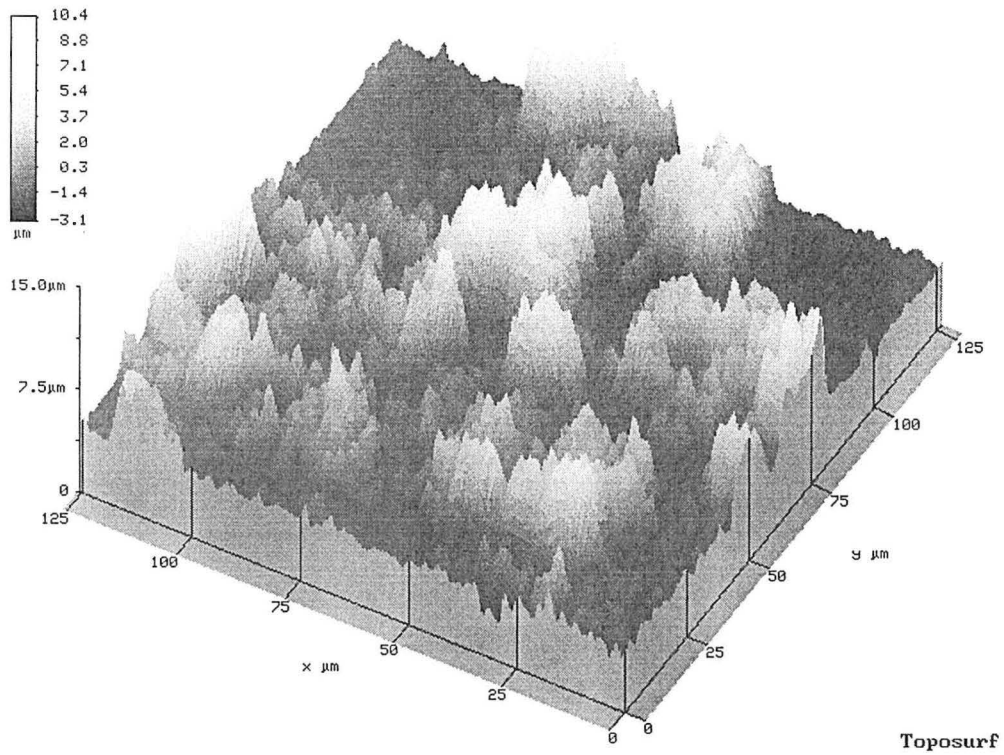


Fig. III.12 : dépôt de Degussa P25 sur verre lisse (1 couche)
Pas d'acide ajouté (pH = 6), pas de calcination

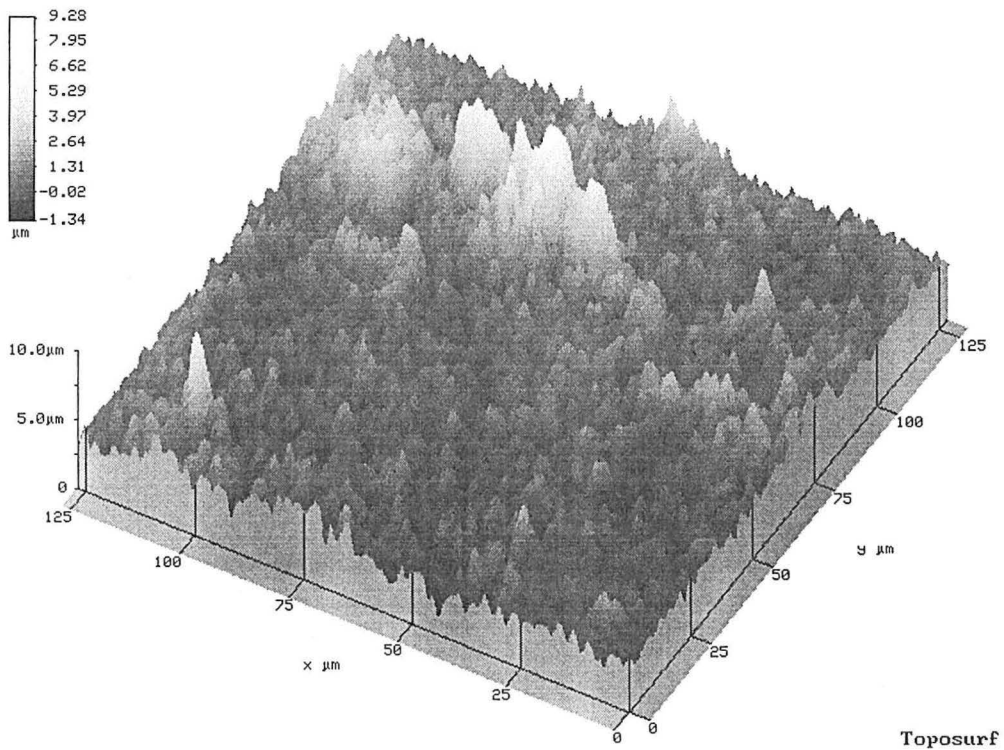


Fig. III.13 : dépôt de Degussa P25 sur verre lisse (1 couche)
Pas d'acide ajouté (pH = 6), calcination 4 heures à 450°C

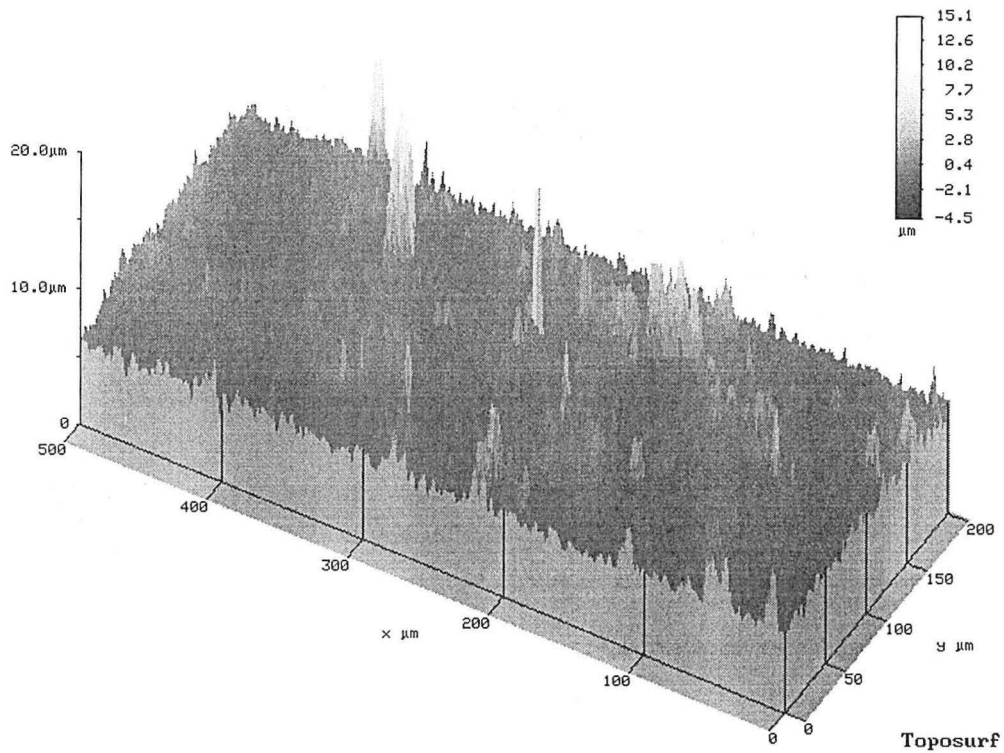


Fig. III.14 : dépôt de Degussa P25 sur verre lisse (1 couche)
Pas d'acide ajouté (pH = 6), calcination 4 heures à 450°C

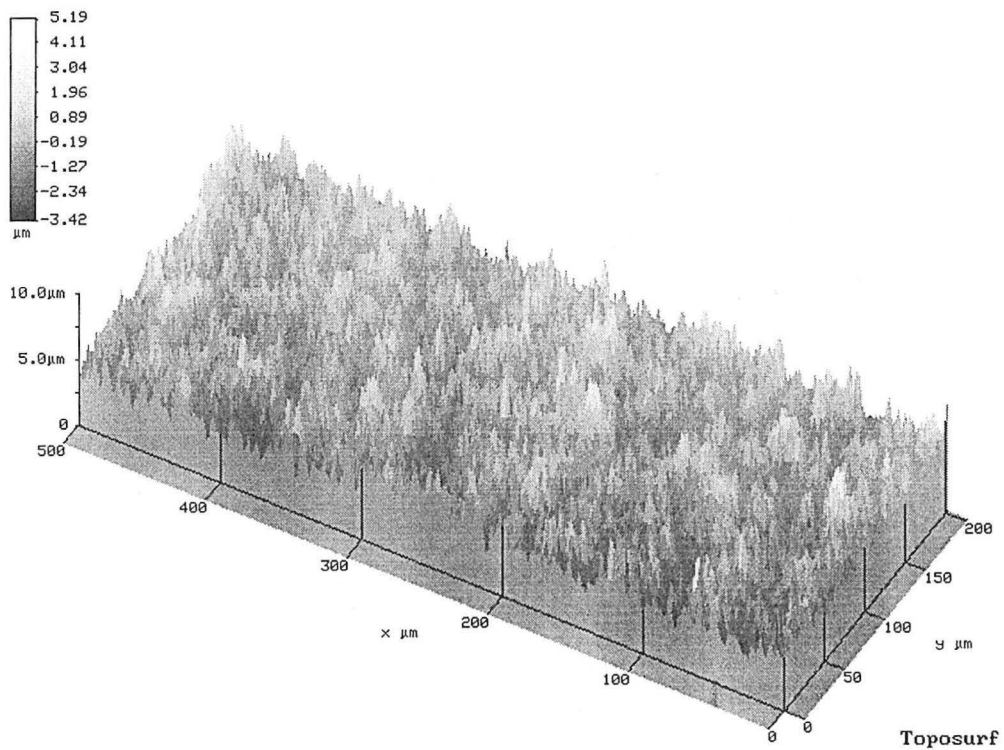


Fig. III.15 : dépôt de Degussa P25 sur verre lisse (1 couche)
Ajout d'acide nitrique (pH = 3), calcination 4 heures à 450°C

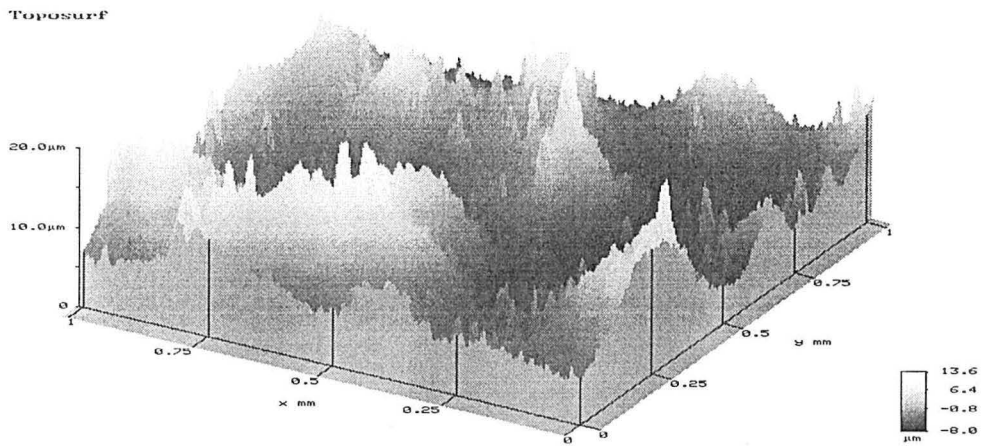


Fig. III.16 : dépôt de Degussa P25 sur verre traité par HF
Image complète

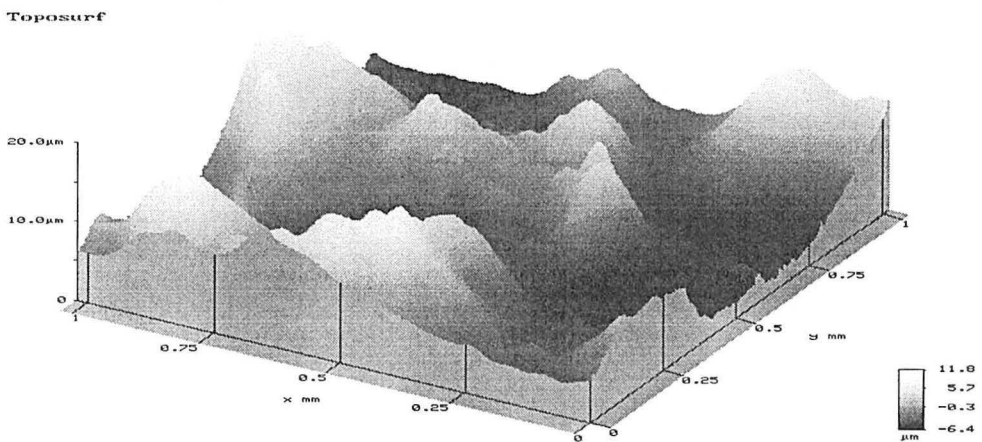


Fig. III.17 : dépôt de Degussa P25 sur verre traité par HF
image filtrée basses fréquences (seuil 100 μm)

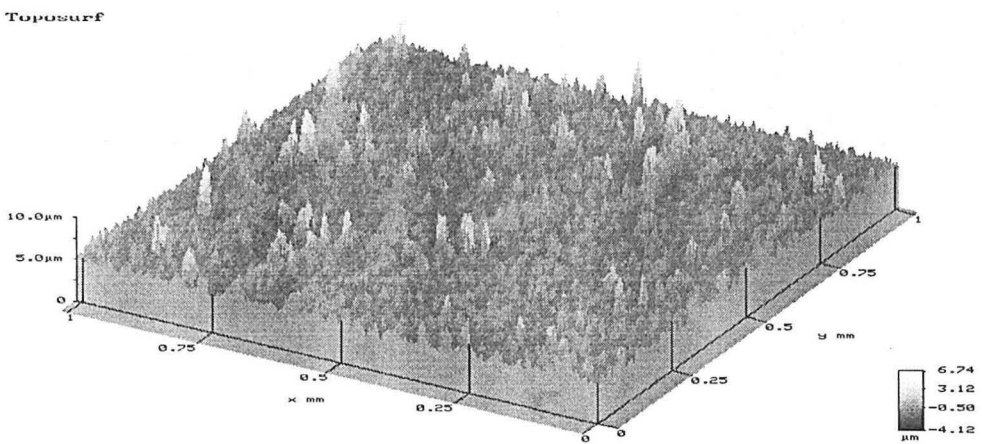


Fig. III.18 : dépôt de Degussa P25 sur verre traité par HF
image filtrée hautes fréquences (seuil 100 μm)

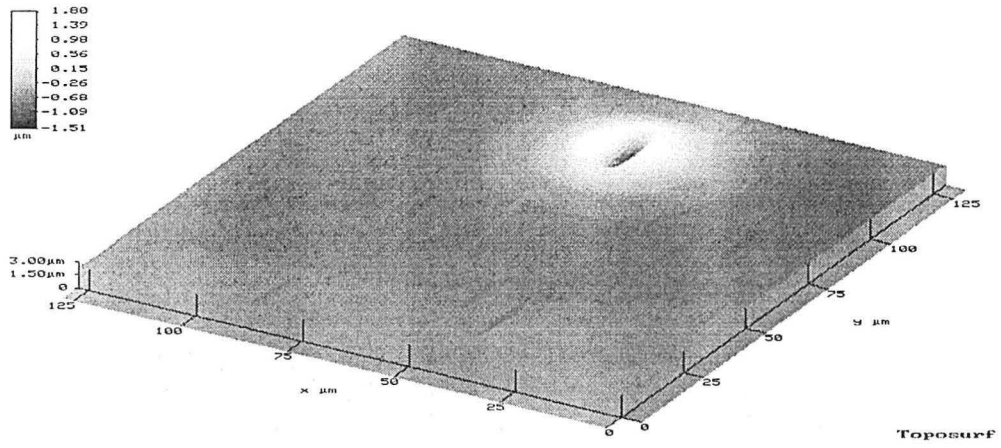


Fig. III.19 : Dépôt de gel n°2 sur verre lisse (1 couche)
avant calcination

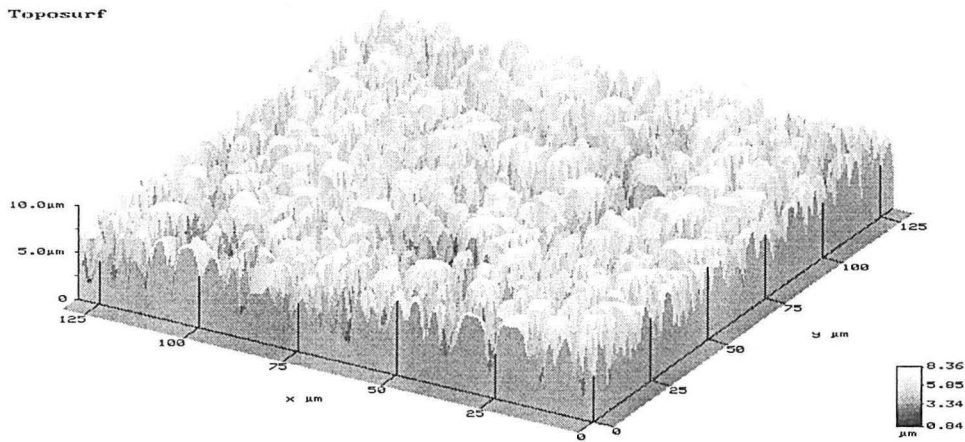


Fig. III.20 : dépôt de gel n°2 sur verre lisse (1 couche)
après 4 heures de calcination à 450°C

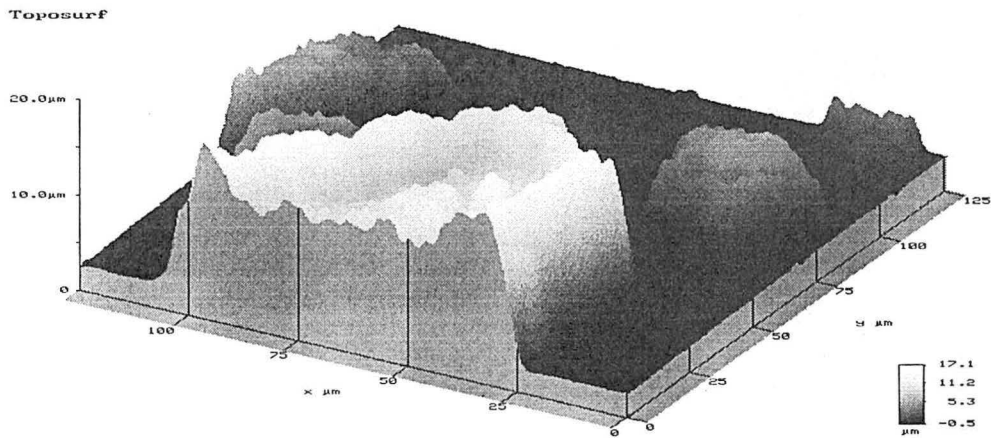


Fig. III.21 : dépôt de gel n°1 sur verre lisse (1 couche)
avant calcination

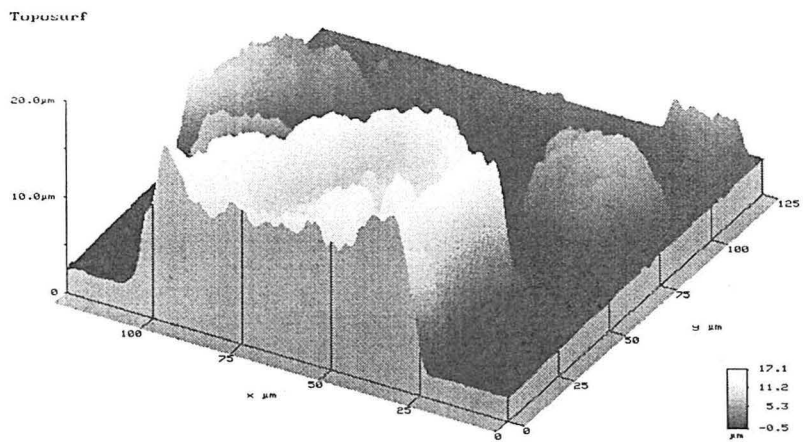


Fig. IV.22 : Dépôt de gel n°1 sur verre lisse (1 couche)

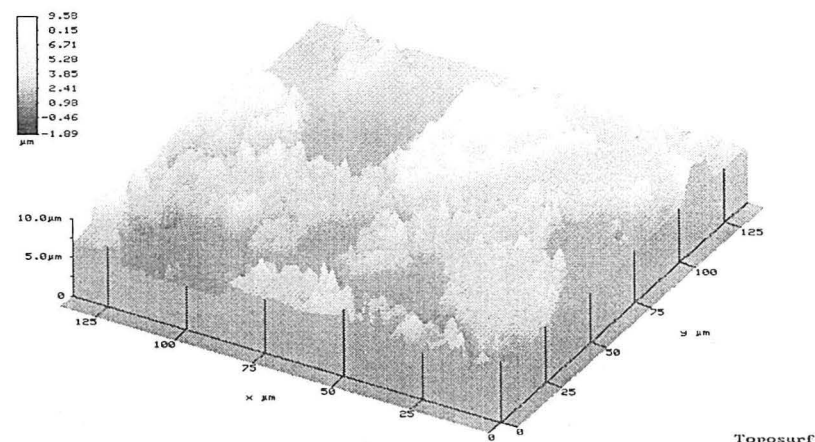


Fig. IV.23 : Dépôt de gel n°1 sur verre lisse (2 couches)

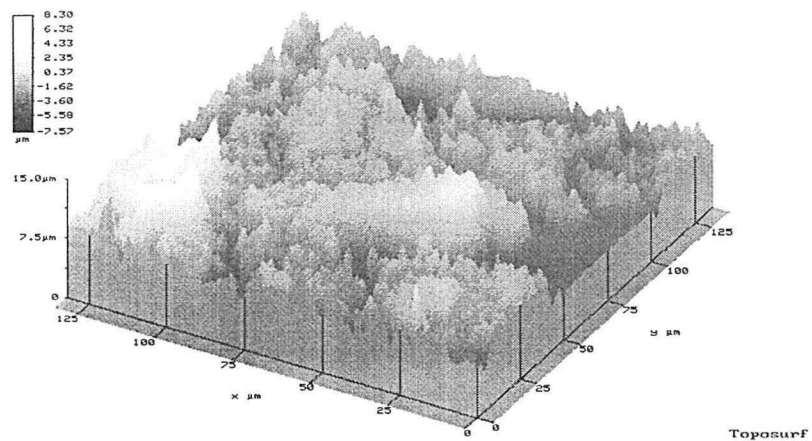


Fig. IV.24 : Dépôt de gel n°1 sur verre lisse (3 couches)

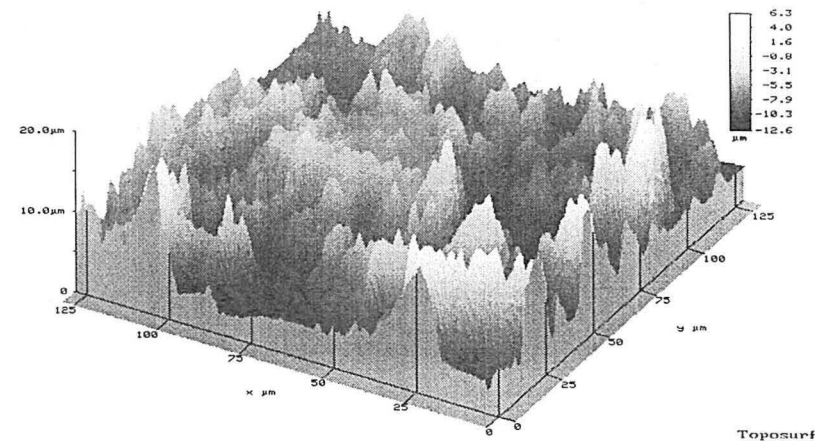


Fig. IV.25 : Dépôt de gel n°1 sur verre lisse (4 couches)

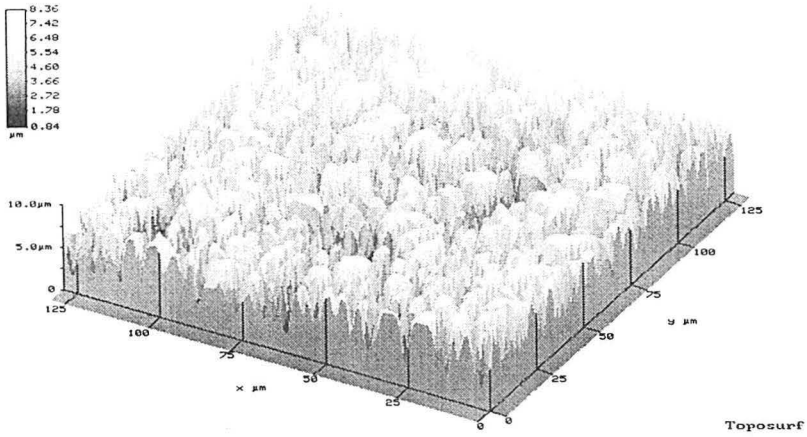


Fig. IV.26 : Dépôt de gel n°2 sur verre lisse (1couche)

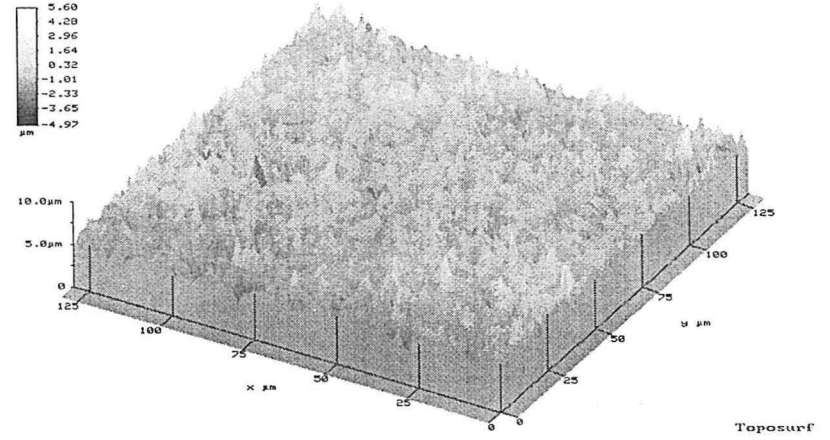


Fig. IV.27 : Dépôt de gel n°2 sur verre lisse (2 couches)

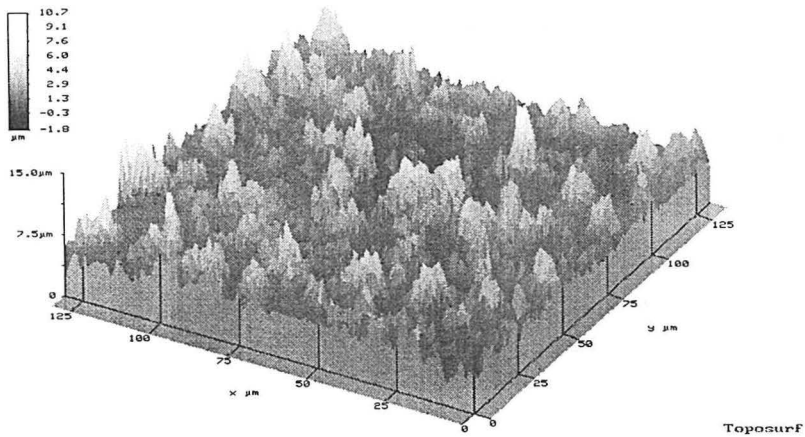


Fig. IV.28 : Dépôt de gel n°2 sur verre lisse (3couches)

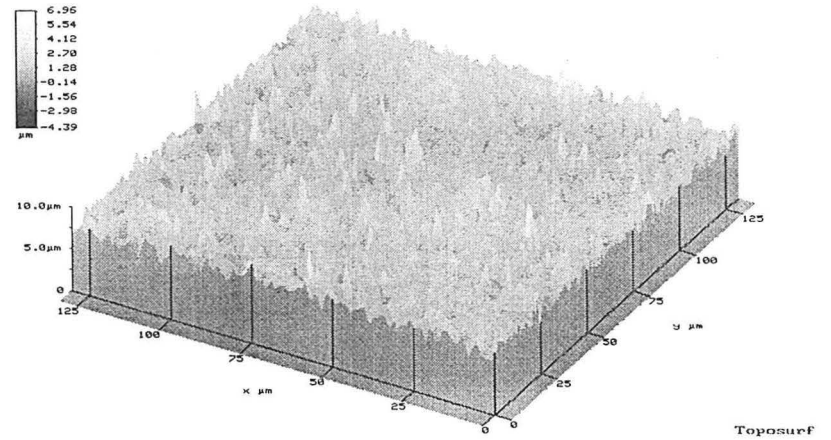


Fig. IV.29 : Dépôt de gel n°2 sur verre lisse (4couches)

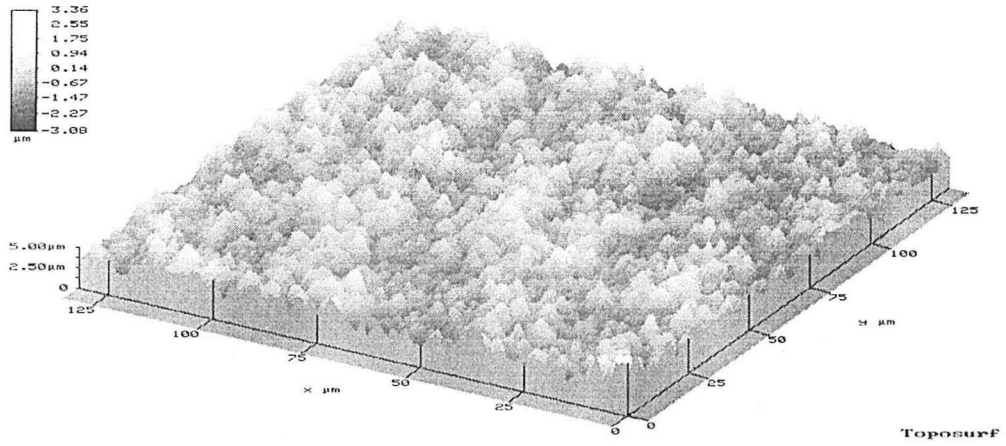


Fig. IV.30 : Dépôt de Degussa P25 sur verre lisse (1 couche)

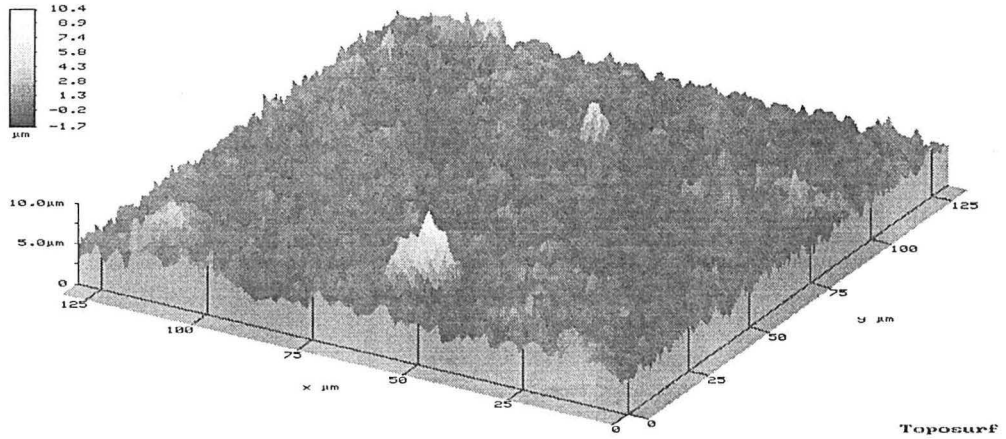


Fig. IV.31 : Dépôt de Degussa P25 sur verre lisse (4 couches)

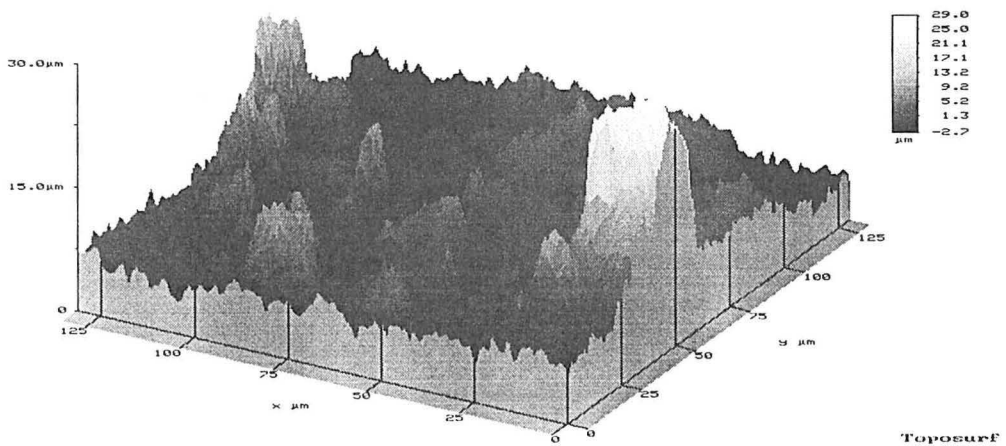


Fig. IV.32 : Dépôt de Degussa P25 sur verre lisse (5 couches)

ANNEXE 5 : IMAGES DES FICHIERS "RÉFLEXION"

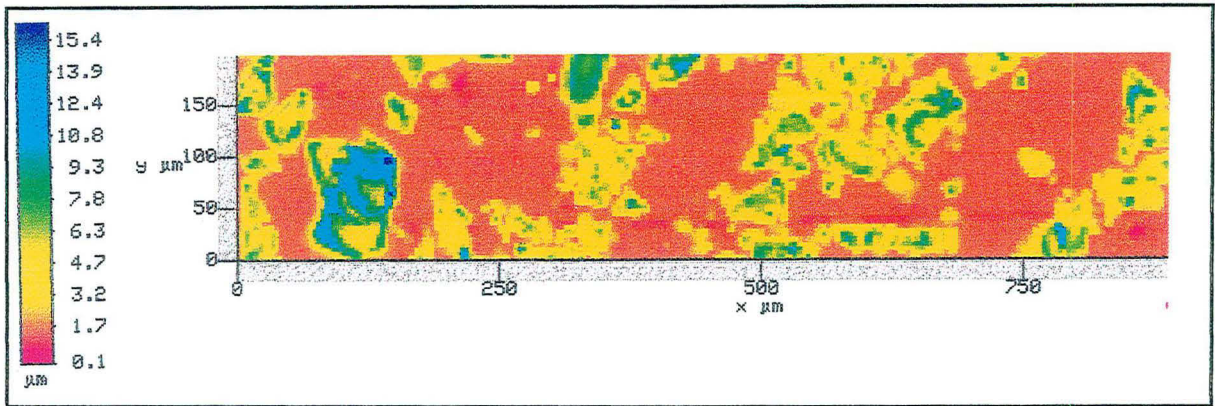


Fig III.32 : fichier réflexion pour 1 couche de sol-gel n°1

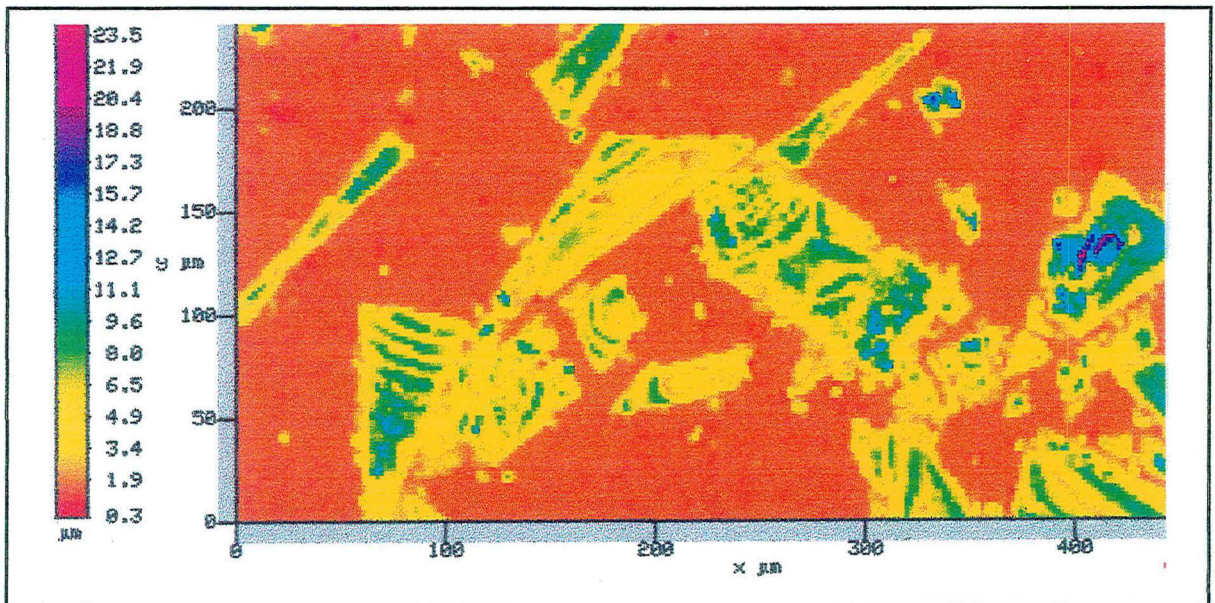


Fig III.33 : fichier réflexion pour 2 couches de sol-gel n°1

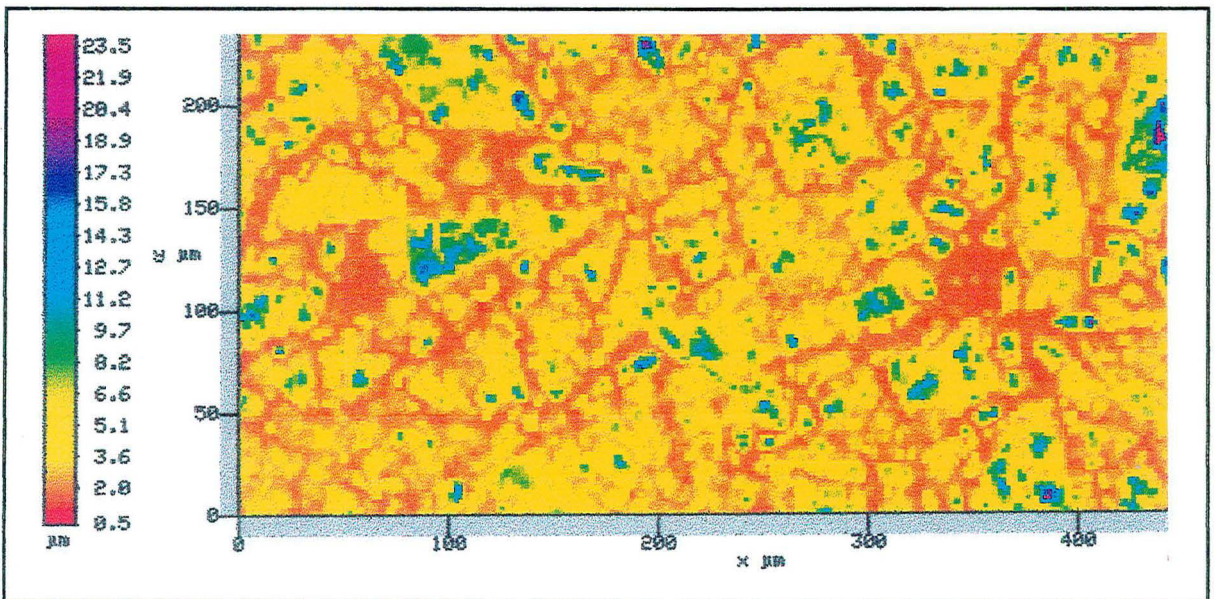


Fig III.34 : fichier réflexion pour 3 couches de sol-gel n°1

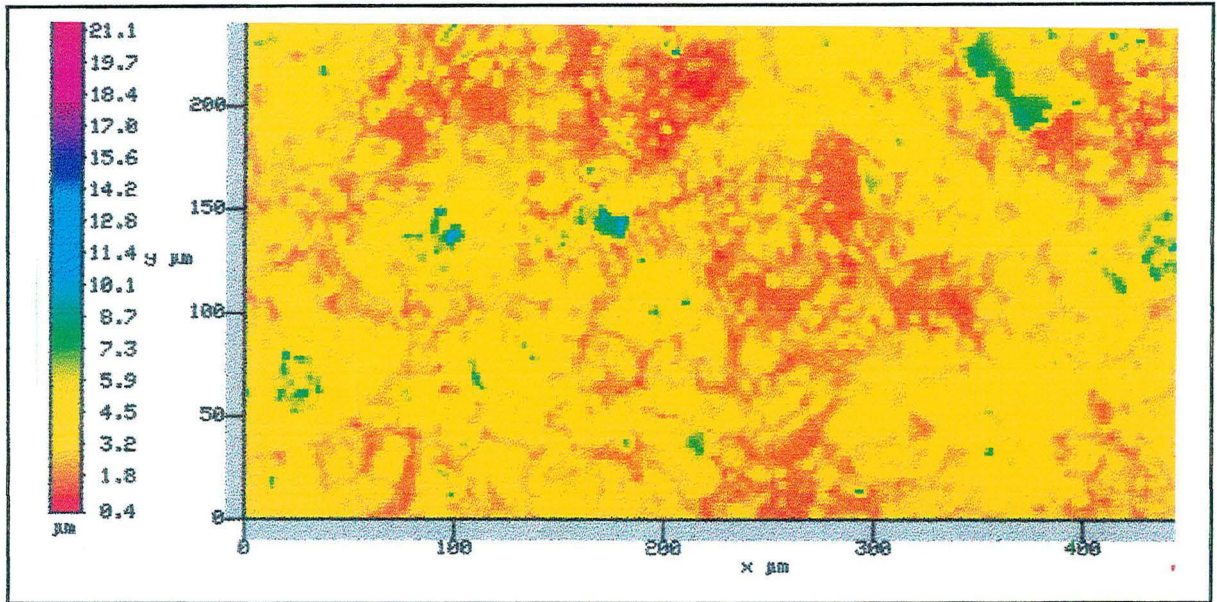


Fig III.35 : fichier réflexion pour 4 couches de sol-gel n°1

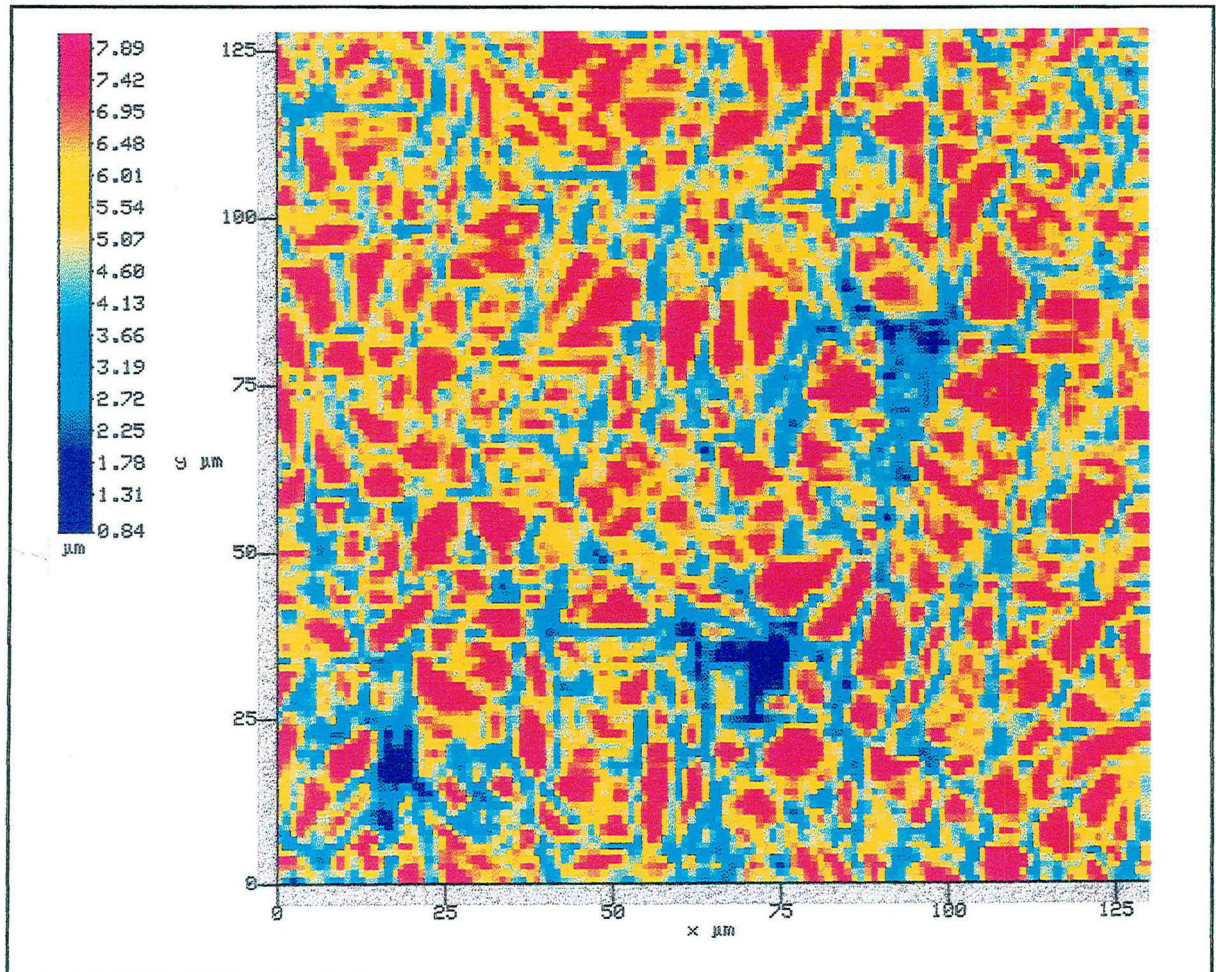


Fig III.36 : fichier réflexion pour 1 couche de sol-gel n°2

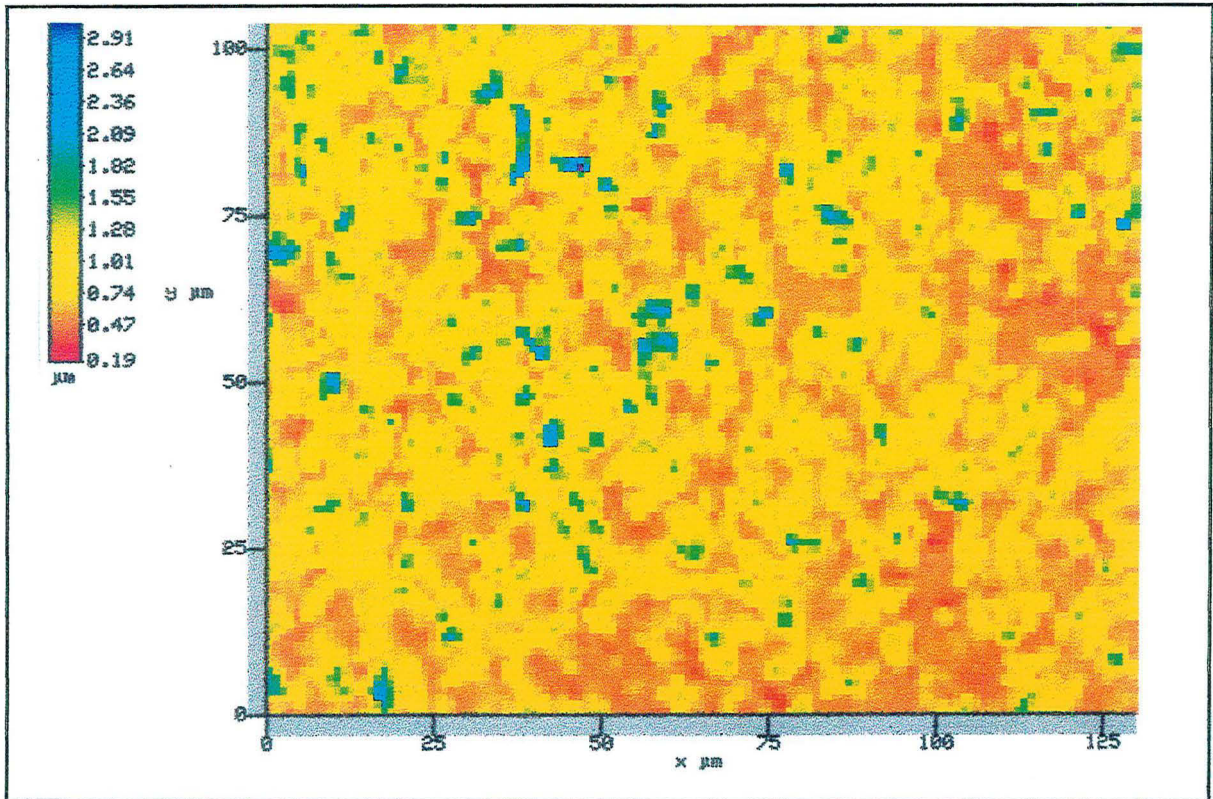


Fig III.37 : fichier réflexion pour 2 couches de sol-gel n°2

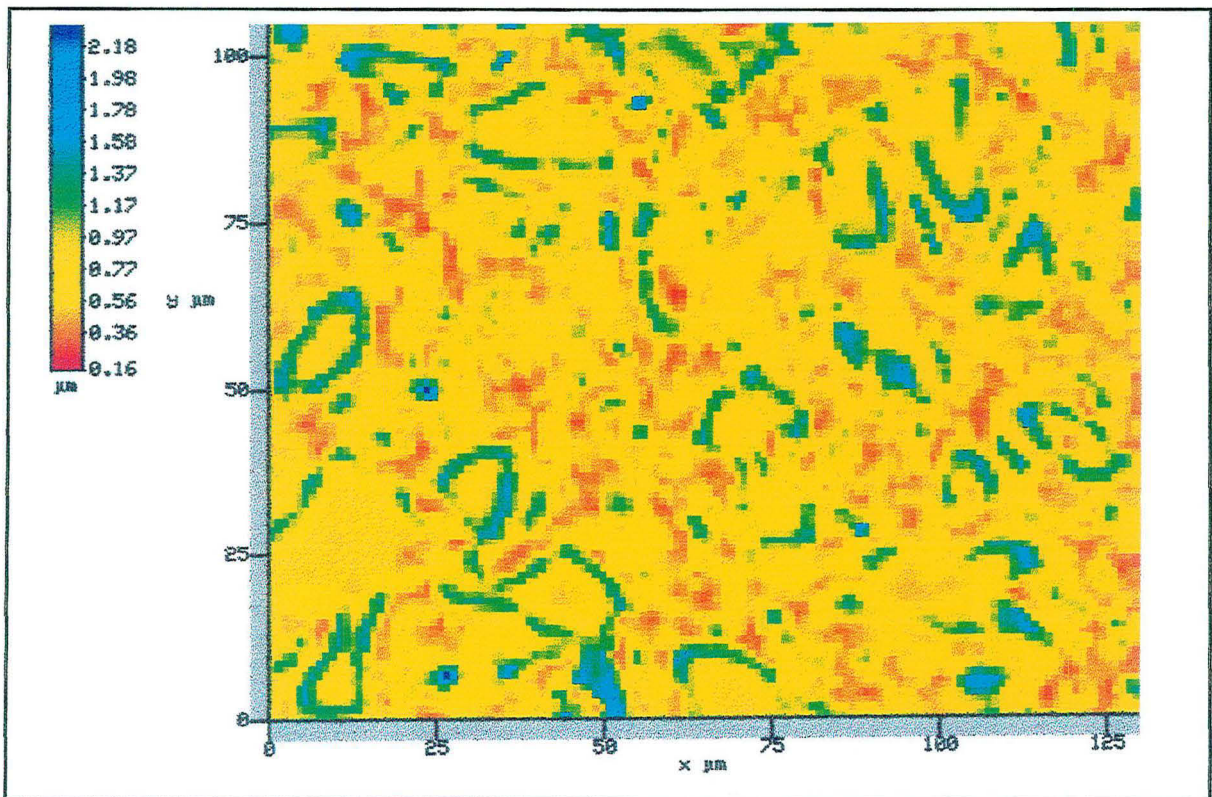


Fig III.38 : fichier réflexion pour 3 couches de sol-gel n°2

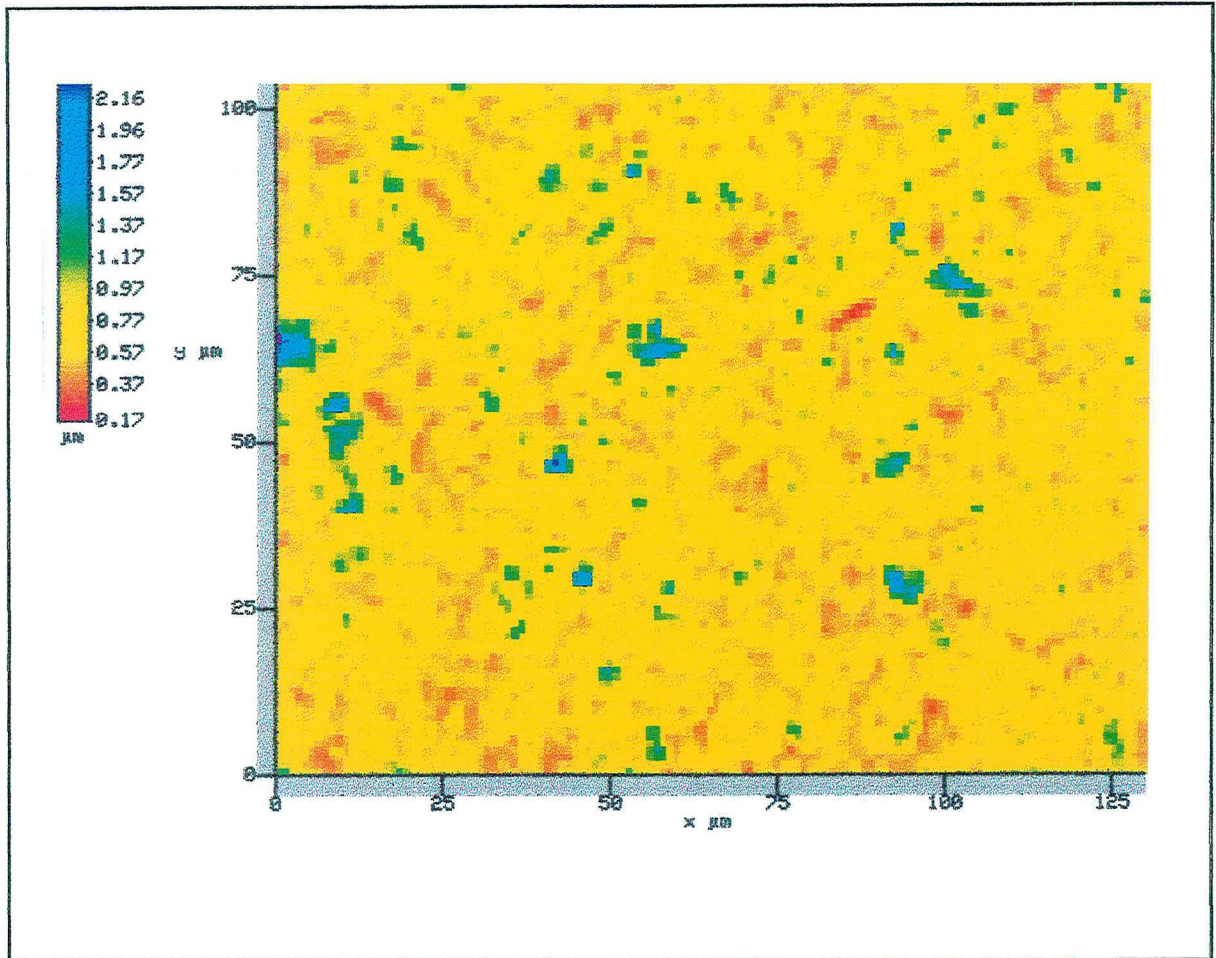


Fig III.39 : fichier réflexion pour 4 couches de sol-gel n°2

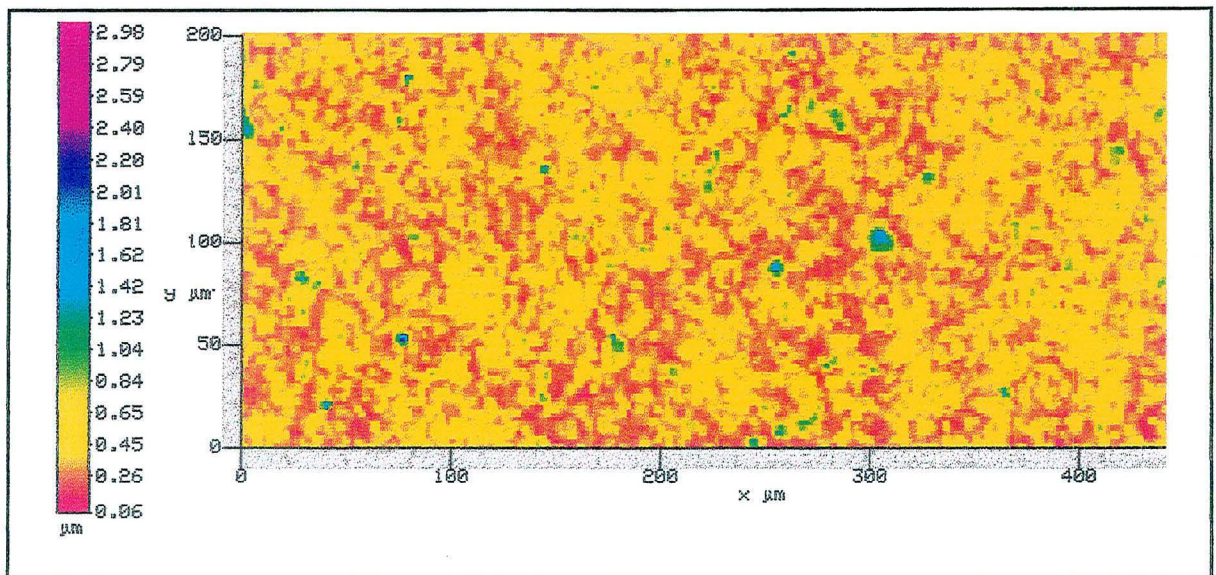


Fig III.40 : fichier réflexion pour 1 couche de Degussa P25 sur verre lisse

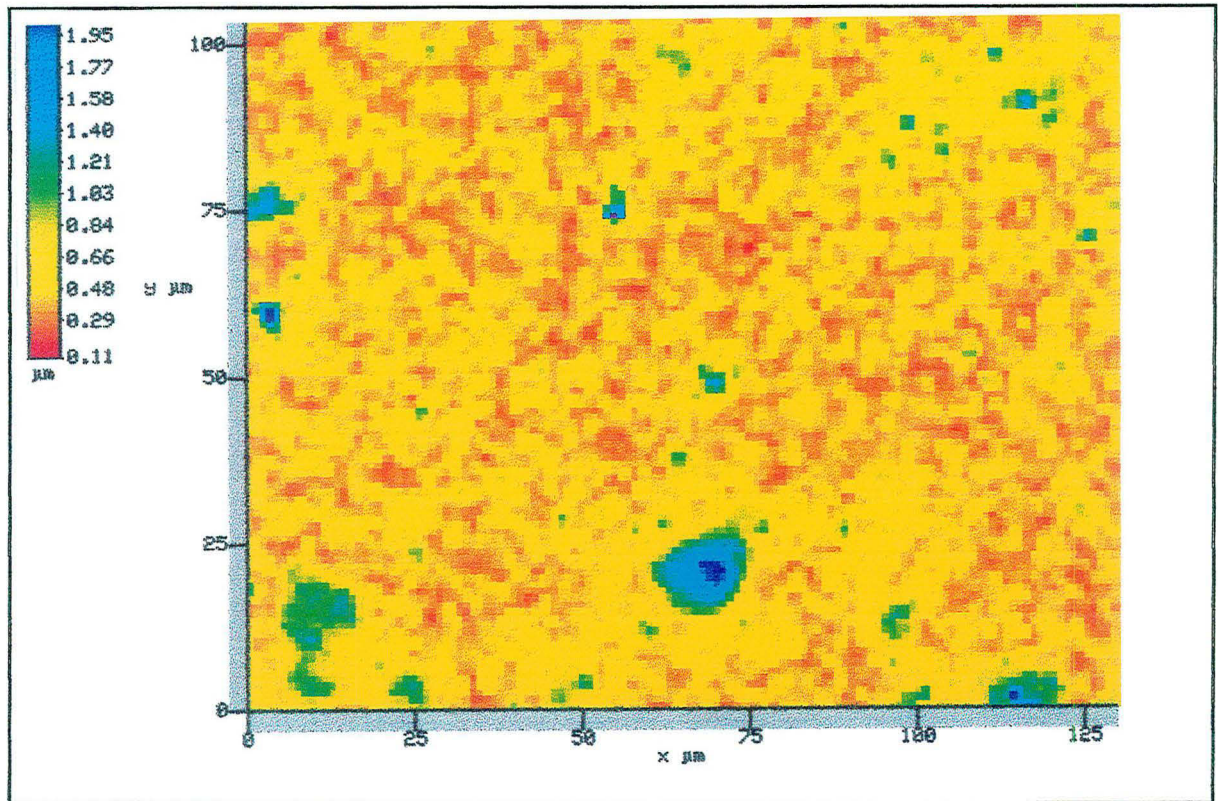


Fig III.41 : fichier réflexion pour 4 couches de Degussa P25 sur verre lisse

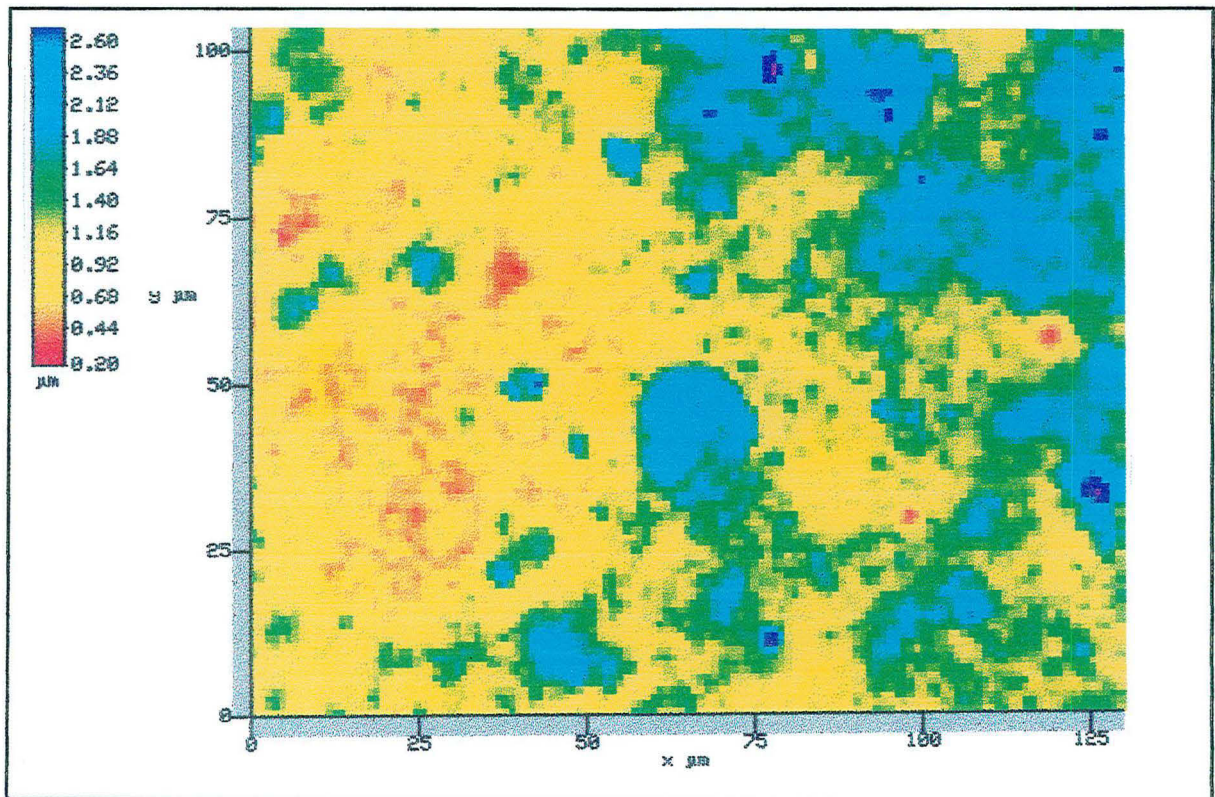


Fig III.42 : fichier réflexion pour 5 couches de Degussa P25 sur verre lisse

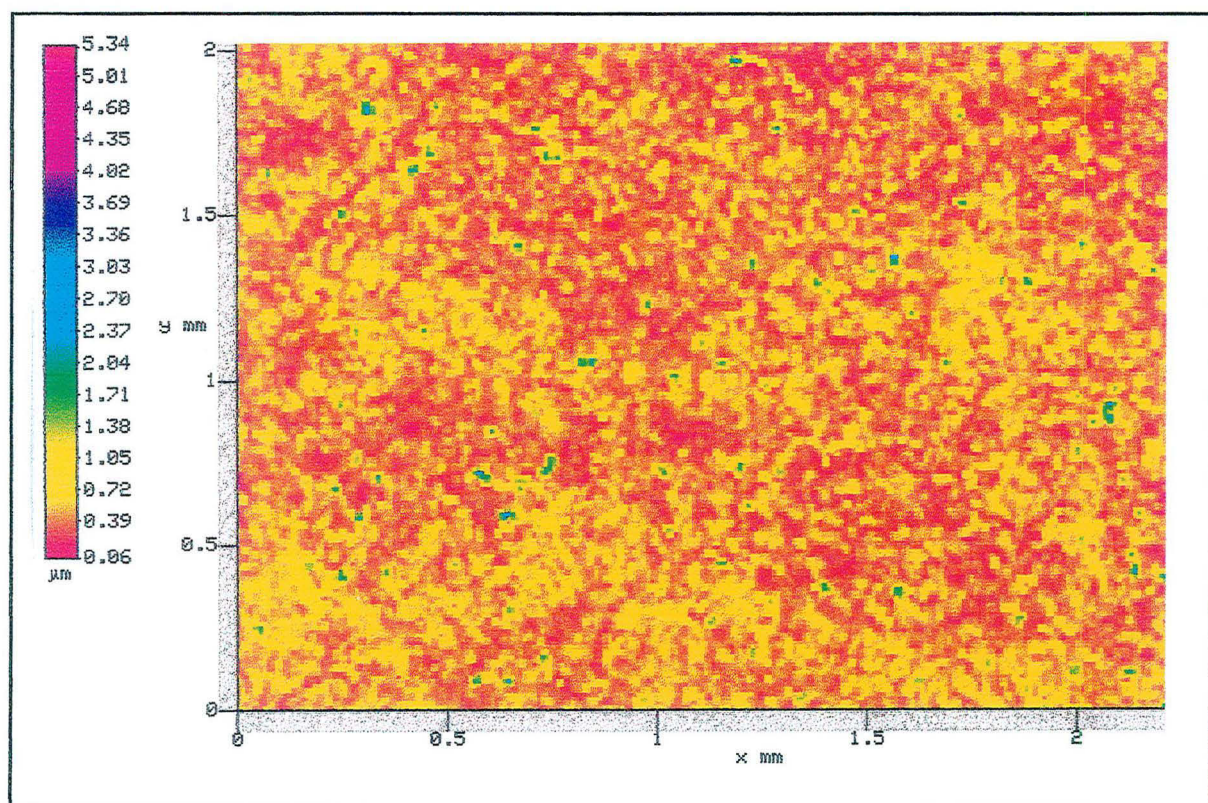


Fig III.43 : fichier réflexion pour 1 couche de Degussa P25 sur verre traité par HF

ANNEXE 6 : ESTIMATION DU TAUX DE RECOUVREMENT DES CATALYSEURS SUPPORTÉS

Nature du dépôt	"seuil de réflexion"	taux de recouvrement	Rugosité Ra
Gel 1, 1 couche	2,20 μm	34,22%	1,222 μm
Gel 1, 2 couches	2,20 μm	36,59 %	967,4 nm
Gel 1, 3 couches	2,80 μm	56,59 %	1,958 μm
Gel 1, 4 couches	2,50 μm	69,63 %	3,938 μm
Gel 2, 1 couches	4,80 μm	64,57 %	486,3 nm
Gel 2, 2 couches	0,60 μm	65,80 %	605,8 nm
Gel 2, 3 couches	0,46 μm	83,06 %	846,7 nm
Gel 2, 4 couches	0,47 μm	84,97 %	667,3 nm
P25 -verre lisse, 1 couche	0,35 μm	60,62 %	634,1 nm
P25 -verre lisse, 4 couches	0,40 μm	62,67 %	682,1 nm
P25 -verre lisse, 5 couches	0,55 μm	94,86 %	1,745 μm
P25 -verre traité, 1 couche	0,35 μm	63,79 %	2,439 μm

Tableau n° III.24 : Evolution du taux de recouvrement et de la rugosité en fonction du nombre de couches de dépôt.

ANNEXE 7 : ESTIMATION DE LA FORCE EXERCÉE SUR UNE PLAQUE PLANE DE CATALYSEUR SUPPORTÉ PLACÉE DANS UN ÉCOULEMENT D'EAU PARALLÈLE

1) Écoulement parallèle à la plaque.

a) Principe du calcul

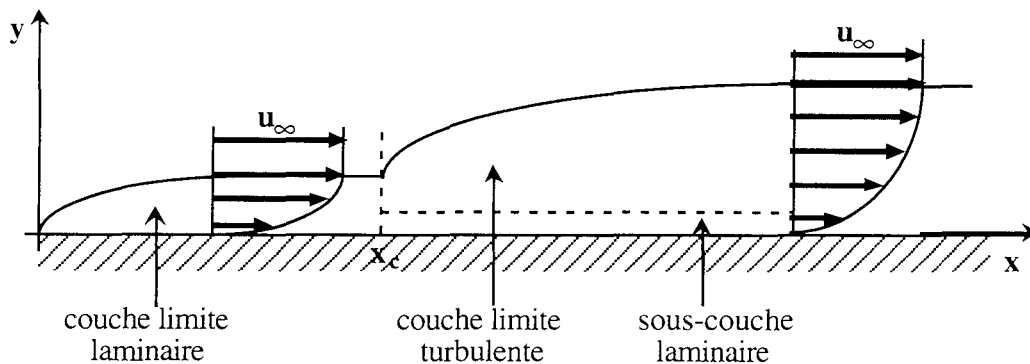


Fig. III.46 : plaque plane placée dans un écoulement parallèle de vitesse u_∞

La couche limite exerce une contrainte tangentielle τ_p sur la plaque. On peut estimer τ_p à partir de corrélations sur le facteur de frottement $f/2$, défini comme le rapport de la contrainte à la paroi τ_p sur la contrainte inertielle ρu_∞^2 , où ρ est la masse volumique du fluide et u_∞ la vitesse de l'écoulement loin de la paroi. Ces corrélations sont différentes suivant que la couche limite est turbulente ou laminaire dans la zone considérée.

La transition entre couche limite laminaire et turbulente se produit pour :

$$Re_c = \frac{\rho \cdot u_\infty \cdot x_c}{\mu} = 5 \cdot 10^5$$

Pour une couche limite laminaire ($Re_x < 5 \cdot 10^5$), on a :

$$\text{à l'abscisse } x : (f/2)_x = \tau_p / \rho u_\infty^2 = 0,323 \cdot (Re_x)^{-1/2}$$

$$\text{en moyenne sur une longueur de plaque } x : \overline{f/2} = \overline{\tau_p} / \rho u_\infty^2 = 0,646 \cdot (Re_x)^{-1/2}$$

Pour une couche limite turbulente ($Re_x > 5 \cdot 10^5$) :

$$\text{à l'abscisse } x : (f/2)_x = \tau_p / \rho u_\infty^2 = 0,0293 \cdot (Re_x)^{-0,2}$$

$$\text{en moyenne sur une longueur de plaque } x : \overline{f/2} = \overline{\tau_p} / \rho u_\infty^2 = 0,0366 \cdot (Re_x)^{-0,2}$$

b) Calcul des forces exercées lors de l'attaque du jet

Le dispositif expérimental d'attaque de nos plaques par un jet placé à 30° permet le développement d'un film d'eau et crée un écoulement parallèle du type de celui décrit ci-dessus.

Afin de calculer Re_x , $f/2$ et τ_p , nous devons estimer la vitesse moyenne u_∞ de l'eau dans ce film. La géométrie du système est la suivante : le film d'eau issu du jet recouvre la surface hachurée (la plaque de catalyseur en est totalement recouverte).

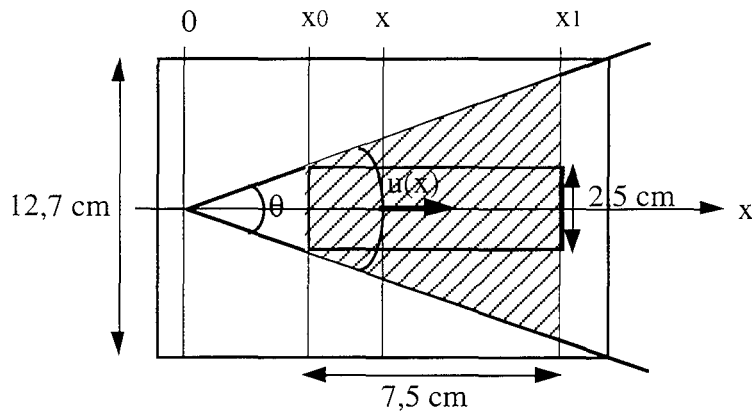


Fig. III.47 : répartition du film d'eau issu du jet sur les plaques de catalyseur

en moyenne sur la surface hachurée Ω :

$$\overline{u}_{\text{moy}} = \frac{1}{\Omega} \cdot \int_{x_0}^{x_1} u(x) \cdot \theta \cdot x \cdot dx$$

On a conservation du débit volumique Q et donc :

$$Q = u(x) \cdot \theta \cdot x \cdot e$$

e est l'épaisseur moyenne du film d'eau

$$\text{d'où : } \overline{u}_{\text{moy}} = \frac{Q \cdot (x_1 - x_0)}{\Omega \cdot e}$$

Application numérique :

$$\theta = 1,07 \text{ rd}$$

$$\Omega = (7,5 \times 2,5) + (7,5)^2 \cdot \text{tg} \theta = 52 \text{ cm}^2$$

on estime que $e \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$

$Q = 5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ (débit maximal employé), le fluide est de l'eau : $\mu = 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$

$$\overline{u}_{\text{moy}} = 2,4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

En faisant l'hypothèse que l'épaisseur de la couche limite est très petite devant l'épaisseur totale du film d'eau, on peut assimiler $\overline{u}_{\text{moy}}$ à u_∞ .

On a alors , pour $x = 7,5$ cm (longueur de la plaque) :

$$Re_x = \frac{\rho \cdot u_\infty \cdot x}{\mu} = 180000$$

On a donc $Re_x < 5 \cdot 10^5$, la sous-couche est laminaire et on applique la relation :

$$\overline{f/2} = \overline{\tau_p} / \rho u_\infty^2 = 0,646 \cdot (Re_x)^{-1/2}$$

D'où :

$$\overline{f/2} = 1,52 \cdot 10^{-3}$$

$$\overline{\tau_p} = 8,77 \text{ N.m}^{-2}$$

Le travail fourni à la plaque pour une durée d'attaque de $\Delta t = 30$ minutes (durée au bout de laquelle l'érosion du catalyseur n'évolue plus) et par unité de surface est donnée par :

$$W = \overline{\tau_p} \cdot u_\infty \cdot \Delta t = 37867 \text{ J /m}^2$$

La puissance est donnée par :

$$P = W/\Delta t = 21 \text{ W/m}^2$$

c) Calcul des forces exercées dans le réacteur.

A titre de comparaison, nous avons effectué le calcul des forces exercées sur les plaque des catalyseur dans les conditions standard d'utilisation, à savoir dans le réacteur photocatalytique décrit au chapitre II. (cf. ch II.3.2., et fig. 27 en annexe).

Le débit de recirculation du fluide est de $Q = 130 \text{ ml.min}^{-1}$

La cuve parallélépipédique a une largeur de 4 cm et la hauteur de liquide est en moyenne de 0,5 cm (section de passage du fluide : $\Omega = 4 \times 0,5 = 2 \text{ cm}^2$)

La vitesse moyenne de l'écoulement est donc :

$$u_\infty = \frac{Q}{\Omega} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$$

La longueur de la cuve est de $x = 48$ cm, d'où :

$$Re_x = \frac{\rho \cdot u_\infty \cdot x}{\mu} = 5280$$

On a donc $Re_x < 5 \cdot 10^5$, la sous-couche est laminaire et on applique la relation :

$$\overline{f/2} = \overline{\tau_p} / \rho u_\infty^2 = 0,646 \cdot (Re_x)^{-1/2}$$

D'où :

$$\overline{f/2} = 8,89 \cdot 10^{-3}$$

$$\overline{\tau_p} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-2}$$

Le travail fourni à la plaque pour une durée d'attaque de $\Delta t = 30$ minutes et par unité de surface est donnée par :

$$W = \overline{\tau_p} \cdot u_\infty \cdot \Delta t = 2,16 \cdot 10^{-2} \text{ J/m}^2$$

La puissance est donnée par :

$$P = W/\Delta t = 1,21 \cdot 10^{-5} \text{ W/m}^2$$

On voit que les conditions dans lesquelles les plaques sont attaquées par le jet sont beaucoup plus sévères que les conditions d'utilisation courantes dans le réacteur.

d) Tableau récapitulatif

	<u>Attaque par un jet</u>			<u>Dans le réacteur</u>
	vitesse du fluide (m.s^{-1})	4,3	11	12
vitesse moyenne de l'écoulement u_∞ (m.s^{-1})	0,865	2,2	2,4	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Reynolds (Re_x)	64875	165000	180000	5280
facteur de frottement $f/2$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$8,89 \cdot 10^{-3}$
Contrainte à la paroi $\overline{\tau_p}$ (N.m^{-2})	1,9	7,7	8,75	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Travail fourni (J.m^{-2}) $W = \overline{\tau_p} \cdot u_\infty \cdot \Delta t$ ($\Delta t = 30\text{min}$)	2958	30492	37022	$2,16 \cdot 10^{-2}$
Puissance fournie (W.m^{-2}) $P = W/\Delta t$	1,64	17	21	$1,21 \cdot 10^{-5}$

Tableau n° III.25 : Forces de frottement exercé sur une plaque plane de catalyseur placée dans un écoulement d'eau parallèle

ANNEXE 8 : PROFILS DE "COUPE" DES CATALYSEURS SUPPORTÉS

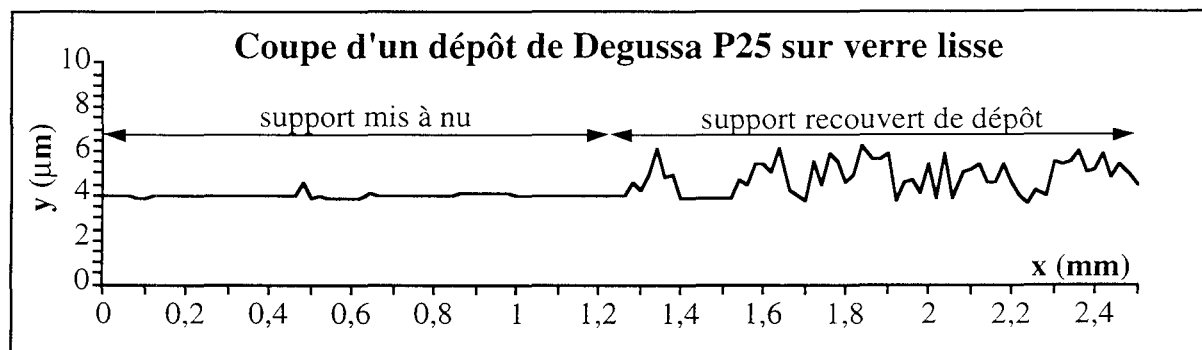


Fig. III.48

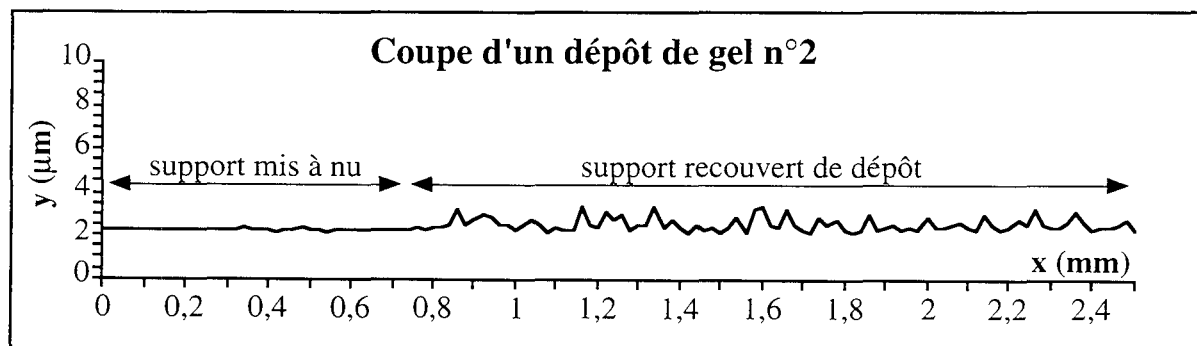


Fig. III.49

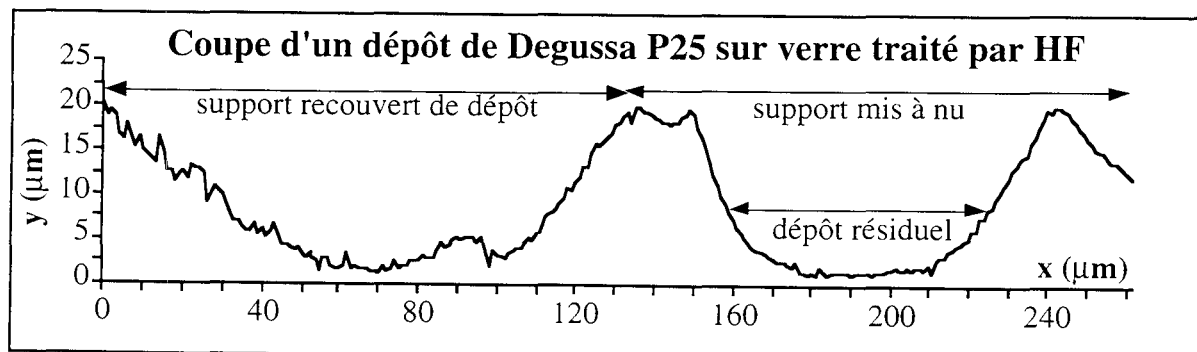


Fig. III.50

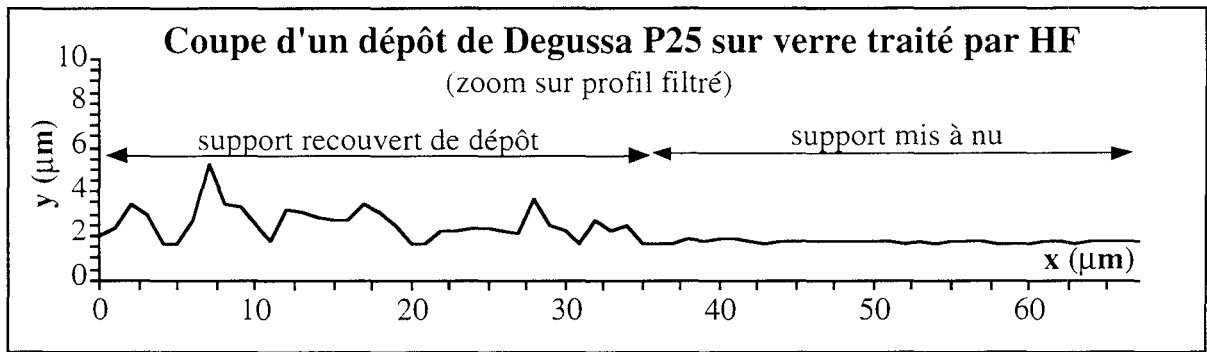


Fig. III.51

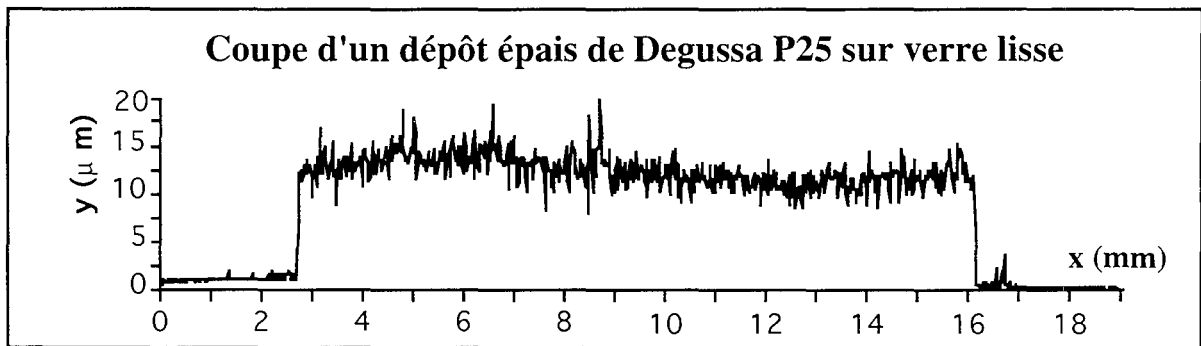


Fig. III.52

ANNEXE 9 : FORCES EXERCÉES EN FONCTION DU DEPLACEMENT DE L'ADHÉSIF LORS DES SCOTCH-TESTS

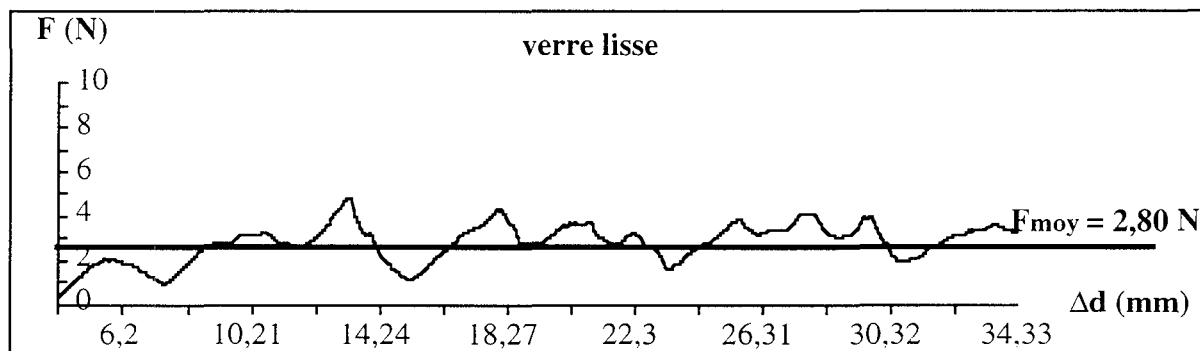


Fig. III.56 : force exercée par un adhésif sur du verre lisse

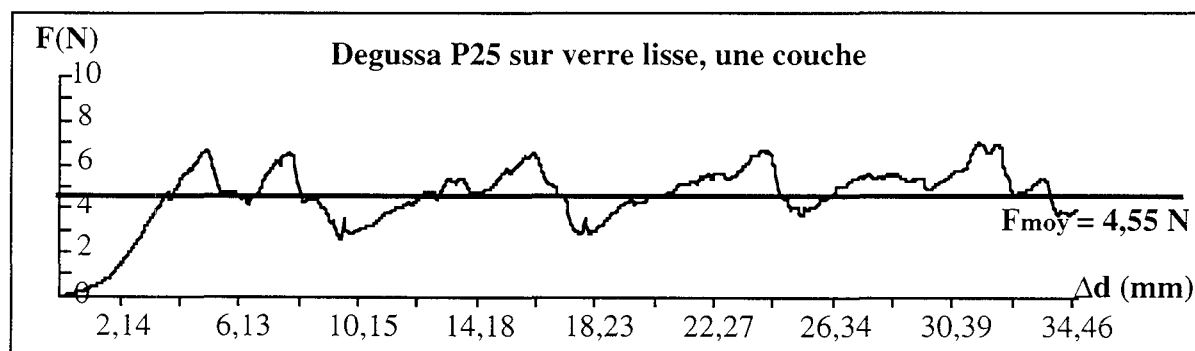


Fig. III.57 : force exercée par un adhésif sur un dépôt de Degussa P25 sur verre lisse

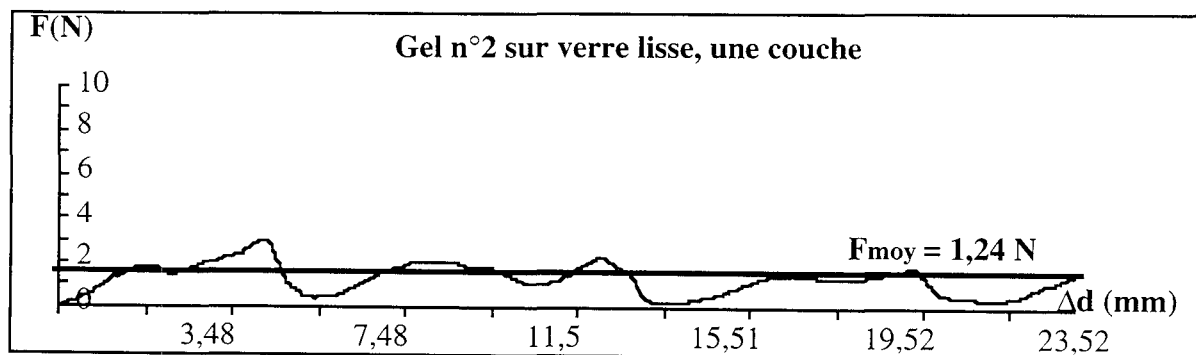


Fig. III.58 : force exercée par un adhésif sur un dépôt de sol-gel n°2 sur verre lisse

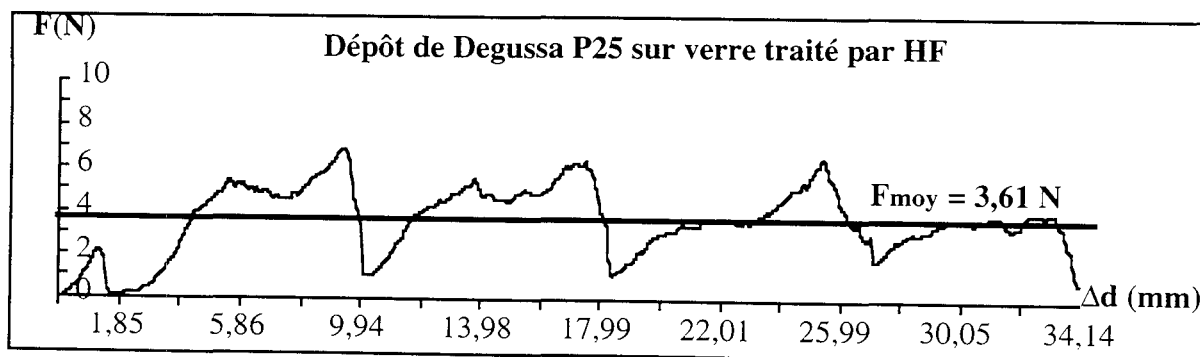


Fig. III.59 : force exercée par un adhésif sur un dépôt de Degussa P25 sur verre lisse traité

**ANNEXE 10 : IMAGES DES FICHIERS PROFIL
AVANT ET APRES SCOTCH TEST**

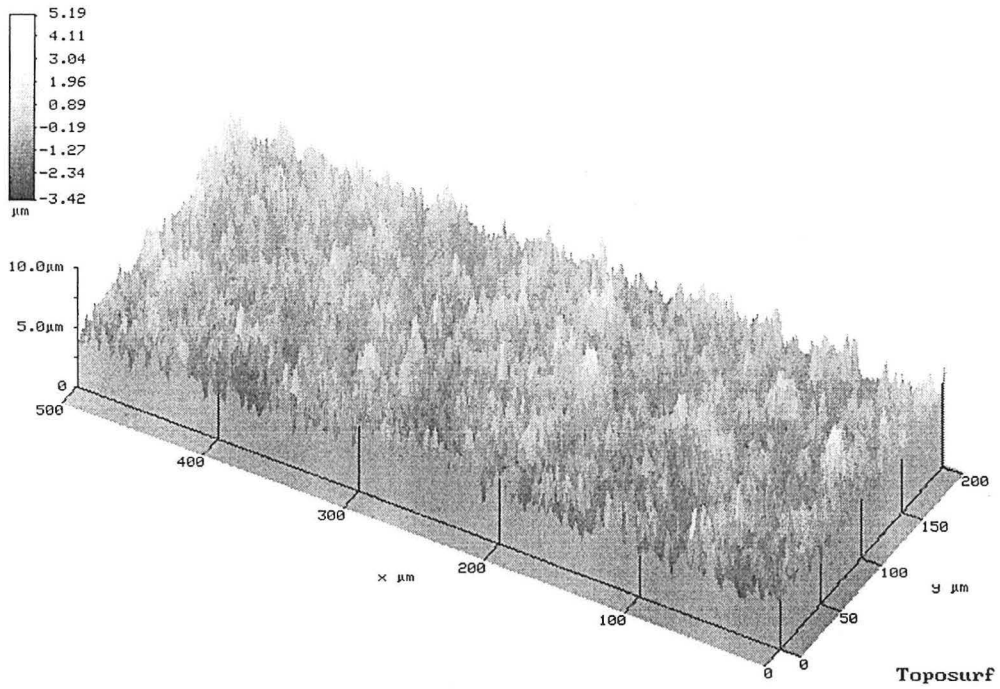


Fig. III.62 : Dépôt de Degussa P25 sur verre lisse (1 couche)
Avant Scotch test

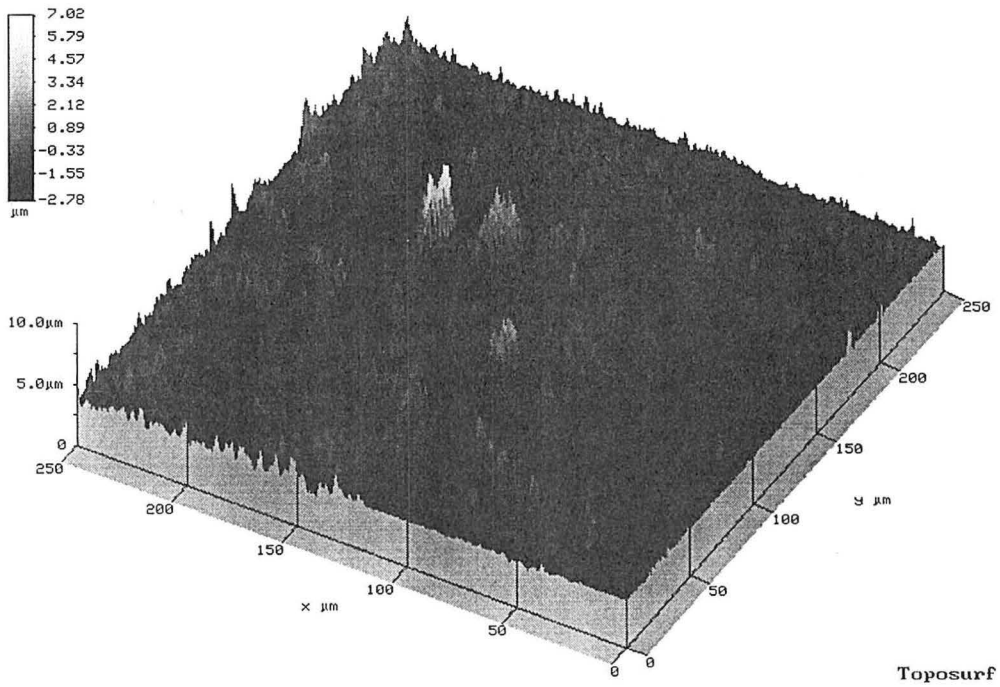


Fig. III.63 : Dépôt de Degussa P25 sur verre lisse (1 couche)
Après Scotch test

Toposurf

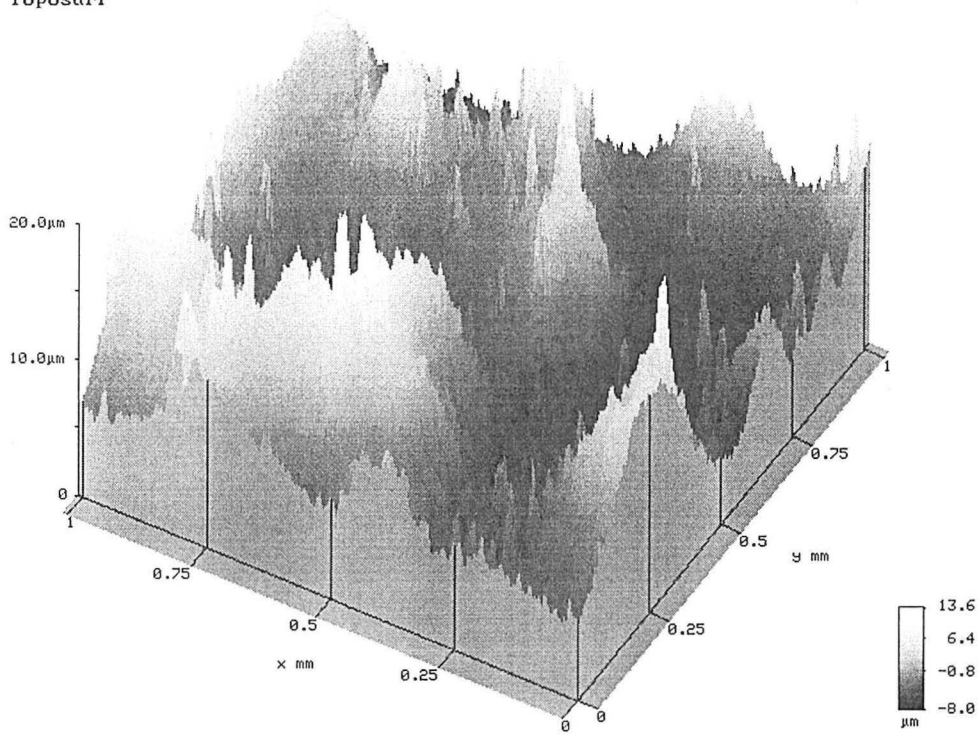


Fig. III.64 : Dépôt de Degussa P25 déposé sur verre traité par HF
Avant scotch-test

Toposurf

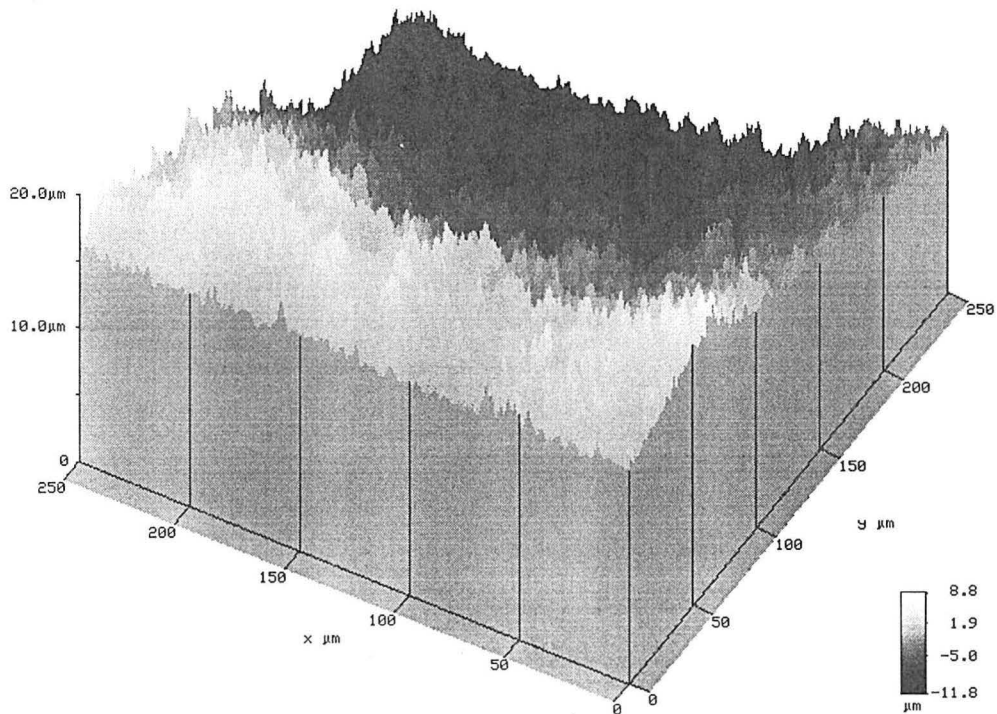


Fig. III.65 : Dépôt de Degussa P25 déposé sur verre traité par HF
Après scotch-test

Toposurf

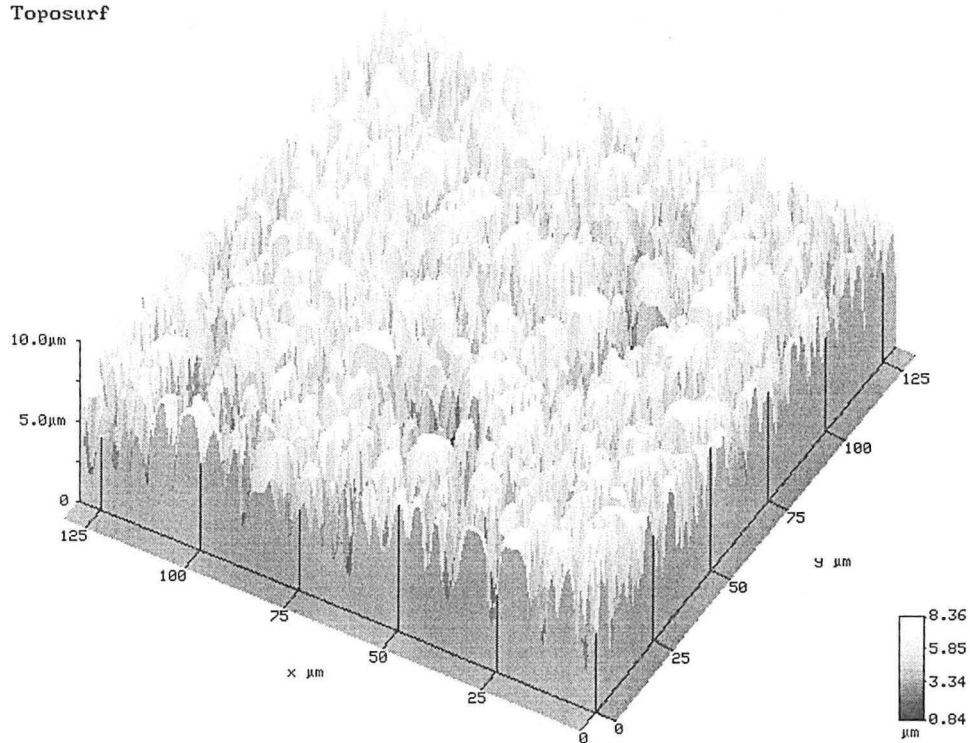


Fig. III.66 : Dépôt de gel n°2, une couche, avant scotch-test

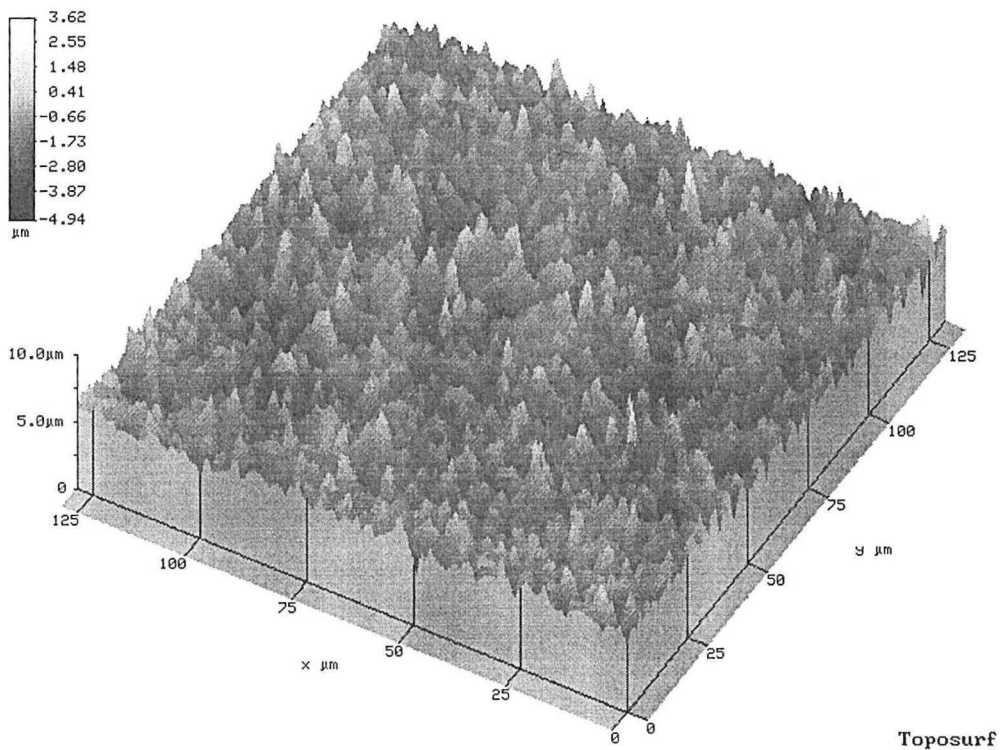


Fig. III.67 : Dépôt de gel n°2, une couche, avant scotch-test

ANNEXE 11 : IMAGES DES FICHIERS "RÉFLEXION" APRES SCOTCH-TEST

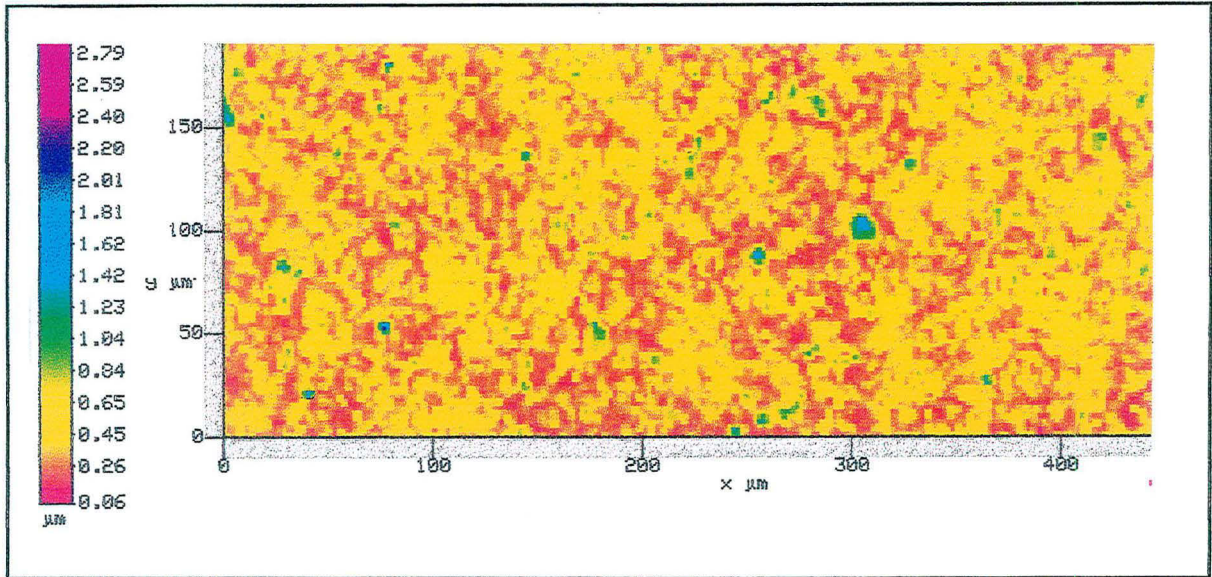


Fig III.68 : fichier réflexion pour 1 couche de Degussa P25 sur verre lisse avant scotch-test

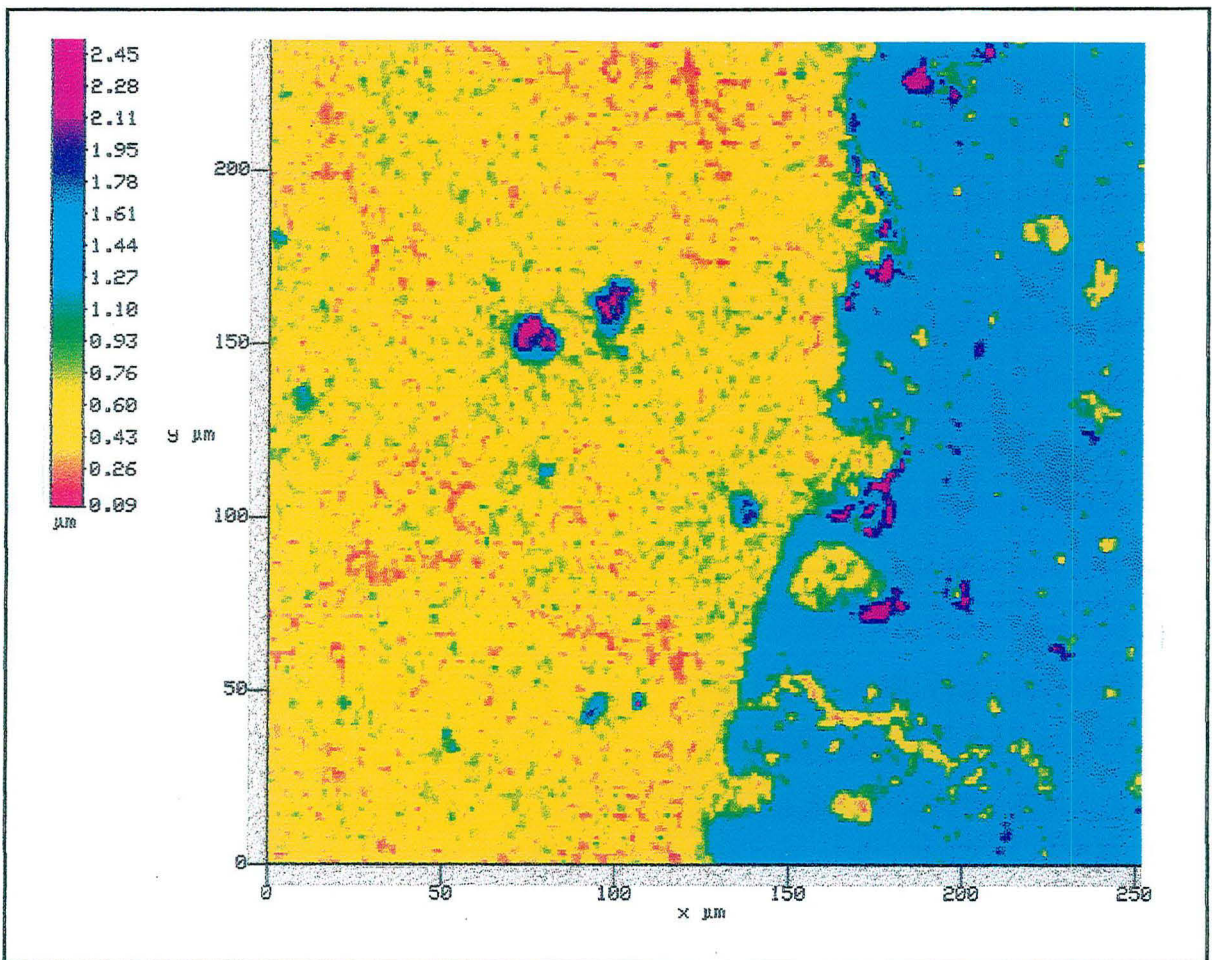


Fig III.69 : fichier réflexion pour 1 couche de Degussa P25 sur verre lisse après scotch-test

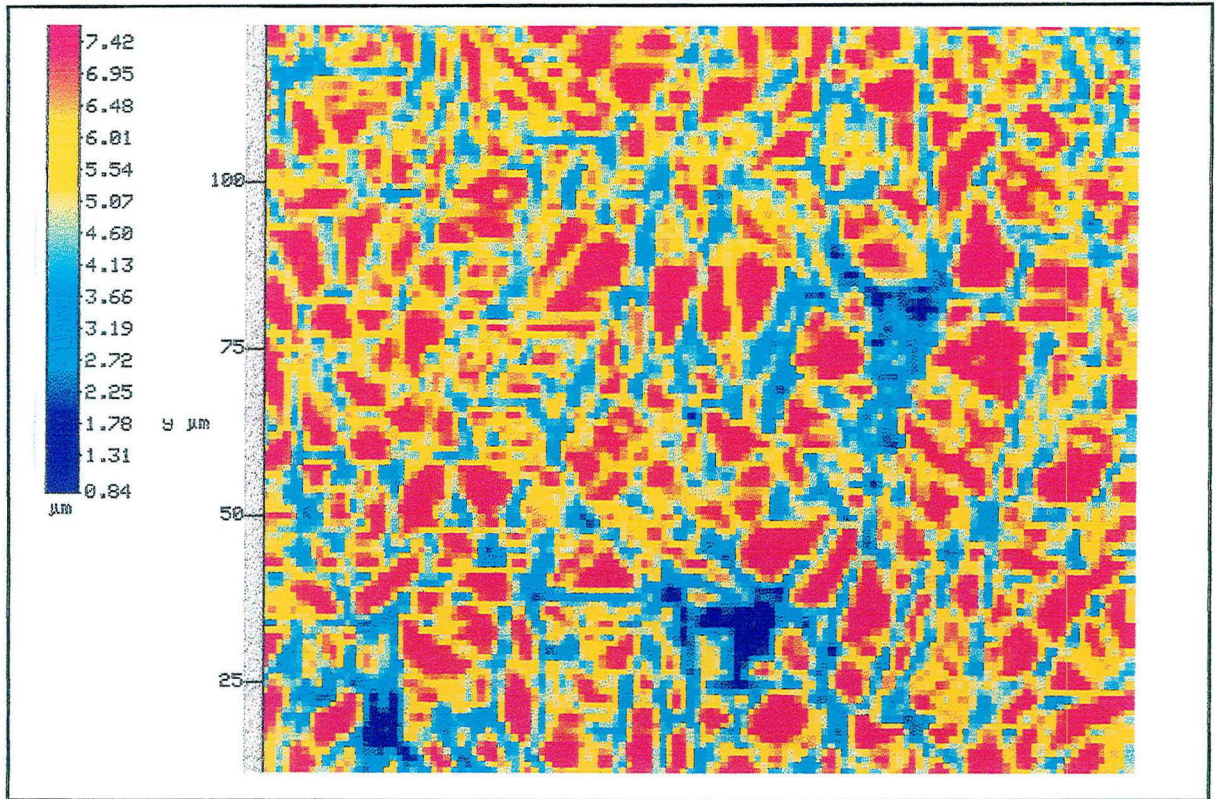


Fig III.72 : fichier réflexion pour 1 couche de sol-gel n°2, avant scotch-test

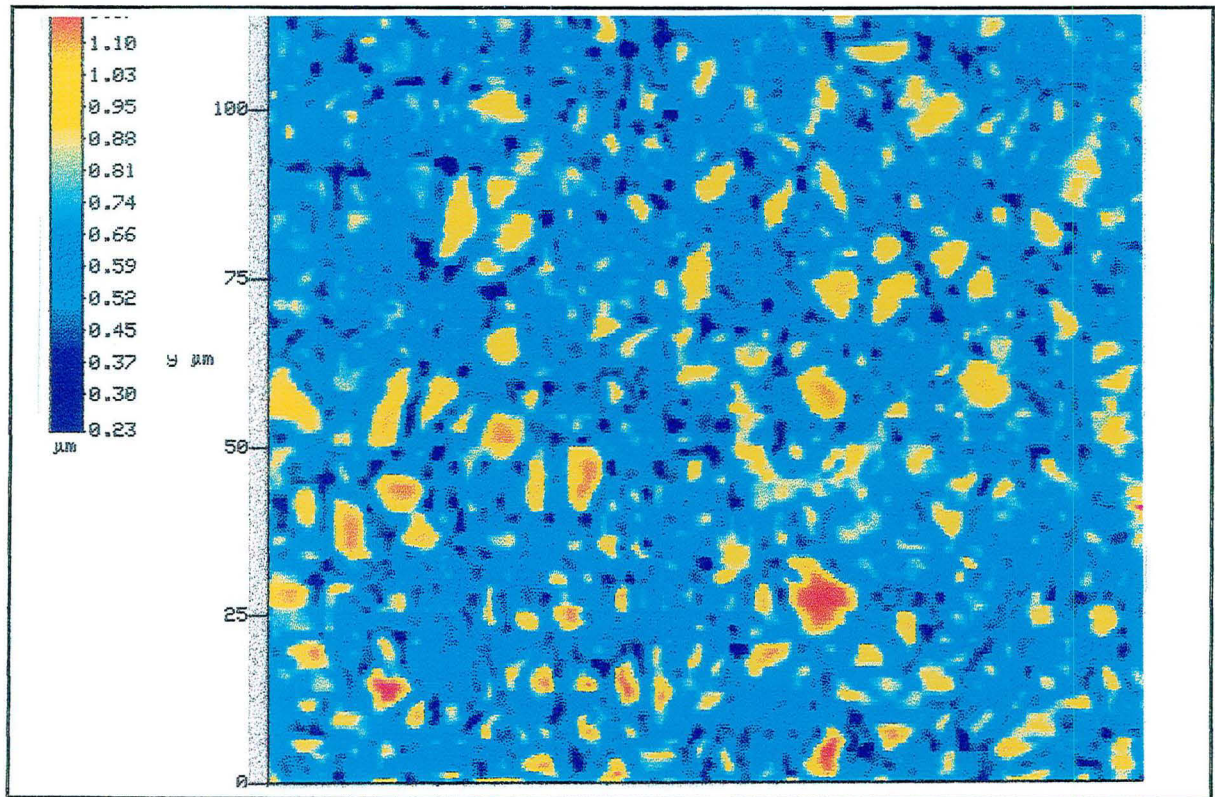


Fig III.73 : fichier réflexion pour 1 couche de sol-gel n°2, avant scotch-test

CHAPITRE IV

Absorption de la lumière et dégradation photocatalytique

CHAPITRE IV : ABSORPTION DE LA LUMIERE ET DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE

Dans ce chapitre, nous allons effectuer des mesures d'absorption de la lumière et évaluer les propriétés photocatalytiques des dépôts de TiO₂ réalisés et caractérisés au chapitre précédent. L'ensemble de ces manipulations doit nous permettre de définir et de comparer l'efficacité des sites catalytiques des différents dépôts.

IV.1. MESURES D'ABSORPTION DE LA LUMIERE

IV.1.1. Principe des mesures.

La spectroscopie classique ne permet de faire que des mesures en transmission directe. Afin de mesurer également la lumière réfléchie par nos échantillons, nous avons utilisé le dispositif de sphère intégratrice décrit au chapitre II.

Nous avons étudié l'absorption de la lumière entre 300 et 450 nm pour tous les types de catalyseur supportés précédemment caractérisés. Nous mesurons cette absorption pour l'ensemble (dépôts + supports de verre).

Nous sommes donc dans des conditions voisines des conditions d'emploi des catalyseurs, à ceci près que le fluide en contact avec le TiO₂ est l'air et non pas l'eau, ce qui peut modifier les propriétés de réflexion.

Deux séries d'expériences ont été réalisées :

- mesure de la réflexion et de la transmission des échantillons placés à 0° par rapport à la direction d'incidence
- mesure de la réflexion et de la transmission des échantillons placés à 8° par rapport à la direction d'incidence

Les pourcentages d'intensité lumineuse transmise %T et réfléchie %R sont calculés en prenant comme référence un échantillon parfaitement réfléchissant de "spectralon". On calcule alors par différence le pourcentage de l'intensité lumineuse incidente absorbée par le faisceau :

$$\%A = 100 - (\%R + \%T)$$

Dans le cas d'un échantillon composé d'une plaque support recouverte d'un dépôt, on calcule ainsi l'absorption de l'ensemble (dépôt + support) (cf. fig. IV.1), et non pas celle du dépôt seul. On peut néanmoins estimer l'absorption du dépôt seul.

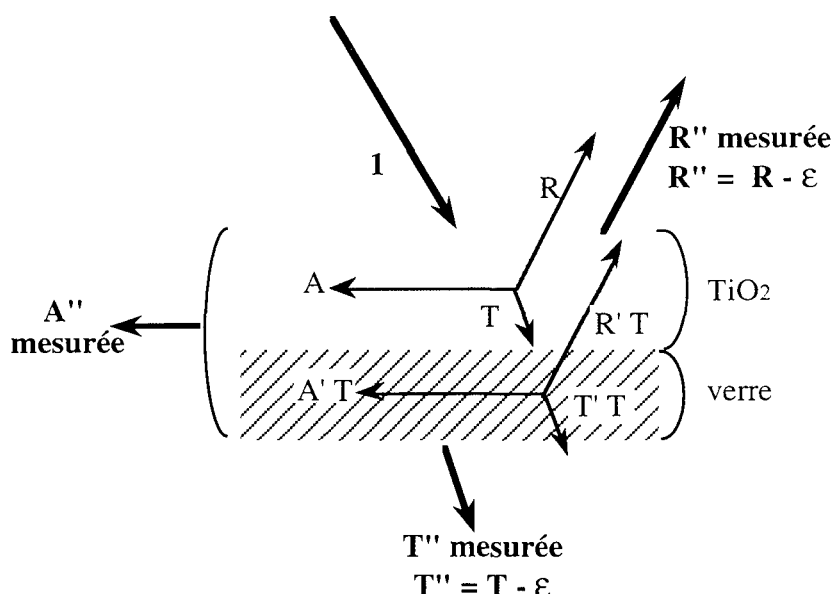


Fig. IV.1 : absorption de la lumière par un catalyseur supporté TiO_2 sur verre

- R'' : réflexion mesurée pour l'ensemble support + dépôt
- T'' : transmission mesurée pour l'ensemble support + dépôt
- A'' : absorption de l'ensemble support + dépôt
- R' : réflexion mesurée pour le support
- T' : transmission mesurée pour le support
- A' : absorption mesurée pour le support
- R : réflexion du dépôt seul
- T : transmission du dépôt seul
- A : absorption du dépôt seul

On a :
$$A = A'' - A'T = A'' - A'(1 - A - R)$$

Si on fait l'approximation d'une réflexion globale R'' peu différente de R :

$$A = A'' - A'(1 - A - R'')$$

D'où :
$$A = \frac{A'' - A'(1 - R'')}{1 - A'}$$

Cette correction n'est pas tout à fait rigoureuse mais peut être appliquée dans les domaines où la transmission du support est voisine de 1 et sa réflexion faible. Dans le domaine de longueur d'onde qui nous intéresse (autours de 365 nm), le verre n'absorbe pas ($A' = 0$) et nous considérerons donc que $A = A''$.

IV.1.2. Résultats.

1) Échantillon de verre lisse sans dépôt

Cet échantillon de verre est identique à ceux servant de support aux catalyseurs. Il s'agit de verre à vitre ordinaire, d'épaisseur 3 mm.

a) Réflexion (cf. figure n° IV.2, annexe 1)

Le verre lisse réfléchit presque exclusivement en réflexion directe. A 0°, on n'observe donc presque pas d'intensité réfléchie puisque celle-ci ressort entièrement de la sphère.

A 8°, on observe un palier à 9% d'intensité réfléchie pour des longueurs d'onde supérieures à 350 nm, puis une légère chute de la réflexion en dessous de 350 nm, domaine dans lequel le verre absorbe.

On peut retrouver la valeur du pourcentage de lumière réfléchie en appliquant les formules de Fresnel. Le rapport entre le flux d'énergie réfléchi (par un milieu d'indice n_2) et le flux d'énergie incident (dans un milieu d'indice n_1) est donné, à faible incidence, par :

$$\frac{R}{I_0} = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2, \quad \text{où } n = \frac{n_2}{n_1}$$

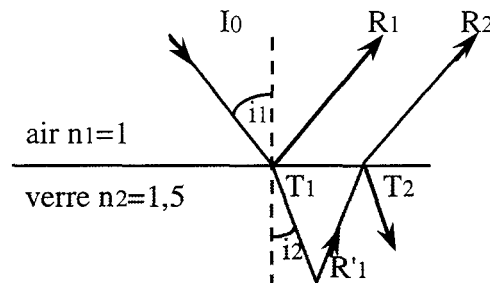


Fig. IV.2. bis: réflexion de la lumière sur une lame de verre

en appliquant la formule de Fresnel, on a :

$$\frac{R_1}{I_0} = \left(\frac{1,5 - 1}{1,5 + 1} \right)^2 = 0,04 I_0 \quad \text{et donc} \quad T_1 = 0,96 I_0$$

$$R'_1 = 0,04 \times 0,96 I_0 = 0,0384 I_0$$

En négligeant T_2 , on admet que $R'_1 = R_2$

$$\text{On a alors :} \quad \%R = 100 \times \frac{R_1 + R_2}{I_0} = 8 \%$$

Cette valeur de %R de 8 % obtenue par le calcul, est de l'ordre de grandeur des 9% trouvés expérimentalement.

On remarque par ailleurs, sur les spectres de petites discontinuités. Ces "accidents" qui se produisent généralement à 315, 380 et 420 nm sont des artefacts liés aux changements de filtres sur le système optique du spectrophotomètre. Nous les retrouverons parfois sur d'autres spectres dans la suite des expériences.

b) Transmission (cf. figure n° IV.3, annexe 1)

Comme attendu, les spectres de transmission à 0° et 8° se superposent, l'épaisseur de verre traversée étant pratiquement identique. Le verre transmet de façon constante 90% du rayonnement pour les longueurs d'onde supérieures à 350 nm, puis la transmission chute rapidement en dessous de 350 nm, pour atteindre une valeur nulle aux longueurs d'onde inférieures 315 nm, du fait de l'absorption du verre.

c) Absorption (cf. figure n° IV.4, annexe 1)

Les courbes d'absorption du verre présentent trois parties :

$\lambda < 320 \text{ nm}$:	absorption totale
$320 \text{ nm} < \lambda < 360 \text{ nm}$:	absorption partielle
$360 < \lambda$:	absorption voisine de zéro

Le spectre d'absorption du verre à 0° est décalé vers le haut, car il a été calculé à partir du spectre de réflexion à 0° (cf. figure IV.2), où la réflexion directe n'est pas captée. Le spectre à 8° est donc le plus exact.

On remarque qu'à 365 nm, longueur d'onde d'émission majoritaire de la lampe que nous avons employée pour les tests photocatalytiques, le verre n'absorbe que 2% du rayonnement, ce qui veut dire que son utilisation comme support ne pose pas de problème dans ce domaine de longueurs d'onde. Le verre peut également être utilisé dans un réacteur solaire.

Pour une configuration de support en plaque planes, la possibilité de substituer le verre ordinaire au Pyrex est très intéressante car le prix des plaques de Pyrex est très élevé tandis que celui du verre à vitre est faible.

En revanche, l'association d'un support de verre et de lampes actiniques émettant principalement autour de 340 nm pose un problème car l'absorption du verre dans ce domaine de longueurs d'onde est déjà de 35%, ce qui rend impossible la superposition de catalyseurs supportés irradiés par une même source.

d) Conclusion sur l'étude du verre

Les mesures effectués sur le verre constituent en quelque sorte un test de fonctionnement de l'appareil. Les spectres obtenus sont cohérents avec les prévisions que l'on pouvait faire, compte tenu des données dont nous disposons sur ce matériau. Ces résultats garantissent donc la validité des mesures ultérieures.

2) Échantillons de gel n°1 sur verre lisse :

Il s'agit des catalyseurs supportés comportant 1, 2, 3, 4 et 6 couches de dépôt.

a) Réflexion (cf. figures n° IV.5 et IV.8, annexe 1)

Les spectres présentent tous la même allure générale avec une réflexion de plus en plus intense quand on augmente le nombre de couches de dépôt.

Ces spectres présentent deux parties bien distinctes: une zone de forte réflexion au dessus de 380 nm, puis une chute importante de la réflexion en dessous de 380 nm, domaine dans lequel le TiO₂ absorbe.

Cet écart important (on passe de 30 à 10%), peut s'expliquer par la nature de la surface de nos échantillons. En effet, leur surface n'est pas parfaitement lisse mais au contraire constituée d'agrégats qui créent un relief plus ou moins accidenté. La lumière qui arrive sur ces surfaces peut donc effectuer un certain trajet à l'intérieur du dépôt avant de ressortir et d'être comptabilisée en réflexion. La figure IV.3 bis donne une représentation très schématique de ce phénomène.

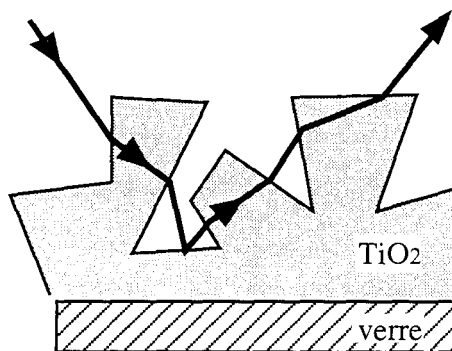


fig. IV.3 bis : absorption partielle subie par le rayonnement réfléchi

Lorsqu'on se situe dans le domaine d'absorption du TiO₂, le rayonnement réfléchi a donc subi, au cours de ce trajet intérieur, une absorption partielle, et le pourcentage de réflexion récupéré en est donc diminué.

La réflexion à 0° est sous estimée , surtout pour les échantillons comportant une et deux couches de dépôt. Ces échantillons présentent un taux de recouvrement du support faible (cf. Ch. II.3.1.4)), et donc une surface qui se comporte en partie comme du verre, avec beaucoup de réflexion directe. L' écart de réflexion entre les mesures à 0 et 8°, est alors compris entre 12 et 15%.

En revanche, pour 4 et 6 couches de dépôt, les valeurs sont sensiblement les mêmes : ceci est en accord avec le taux de recouvrement élevé observé pour ces échantillons, donnant lieu à très peu de réflexion spéculaire.

b) Transmission (cf. figures n° IV.6 et IV.9, annexe 1)

Les spectres à 0 et 8° sont identiques. La transmission est d'autant plus faible que le nombre de couches de dépôt est élevé.

Pour tous les échantillons, cette transmission est nulle entre 300 et 315 nm, puis augmente pour se stabiliser à une valeur maximale pour les longueurs d'onde supérieures à 390 nm. Cette transmission maximale est de l'ordre de 75% pour une couche de dépôt et de 35% pour 6 couches. Pour $\lambda < 320$ nm, la transmission devient quasi-nulle

c) Absorption (cf. figures n°IV.7 et IV.10, annexe 1)

L'absorption est quasi-totale au dessous de 320 nm. Elle diminue ensuite pour se stabiliser à un palier inférieur à partir de 390 nm. L'absorption est bien d'autant plus forte que le nombre de couches de dépôt est grand excepté pour les dépôts de 1 et 2 couches à 0°, pour lesquels la réflexion a été largement sous estimée.

Ces spectres sont à comparer avec des mesures effectuées sur du TiO₂ déposé sur un support de quartz, qui n'absorbe qu'en dessous de 200 nm (cf. fig. IV.29 en annexe 1). Ce spectre met en évidence une absorption totale en dessous de 320 nm, que l'on ne peut qu'attribuer au TiO₂ puisque le quartz est transparent dans ce domaine.

L'absorption totale constatée en dessous de 320 nm provient donc à la fois du support de verre et du dépôt. L'absorption partielle constatée entre 350 et 390 nm est, quand à elle, seulement due au TiO₂.

Remarque : lorsque nous parlons ici d'"absorption totale", nous entendons par là absorption de 100 % de la lumière non réfléchie qui pénètre effectivement dans l'échantillon. Sur les spectres, en revanche, on calcule le pourcentage d'absorption en référence à la lumière incidente totale, ce qui explique que l'absorption maximale ne dépasse pas en général 80%.

Ces spectres présentent cependant tous une anomalie surprenante. En effet, TiO₂ est de couleur blanche et devrait réfléchir presque tout le rayonnement visible, donc avoir une absorption quasi-nulle au-delà de 390 nm. Or, pour ce domaine de longueur d'onde, on observe bien les valeurs minimales de l'absorption, mais ces valeurs sont quand-même comprises entre 10 et 35 %, ce qui est aberrant.

Ce phénomène ne peut être dû à une erreur systématique de l'appareil car pour le verre, on obtient des spectres cohérents avec une absorption nulle au delà de 390 nm, il est donc lié à la nature des dépôts. On peut expliquer ces anomalies par un effet de la géométrie du système qui nous conduit à sous-estimer la réflexion et la transmission, donc à surestimer l'absorption, pour des dépôts diffusants. En effet, les échantillons sont placés à une certaine distance de la sphère : le rayonnement diffus transmis ou réfléchi en dehors d'un certain angle solide pourrait être confiné dans les cônes situés à l'entrée et à la sortie de la sphère, respectivement, et donc ne

pas être capté par la sphère (cf. fig. IV.4.bis).

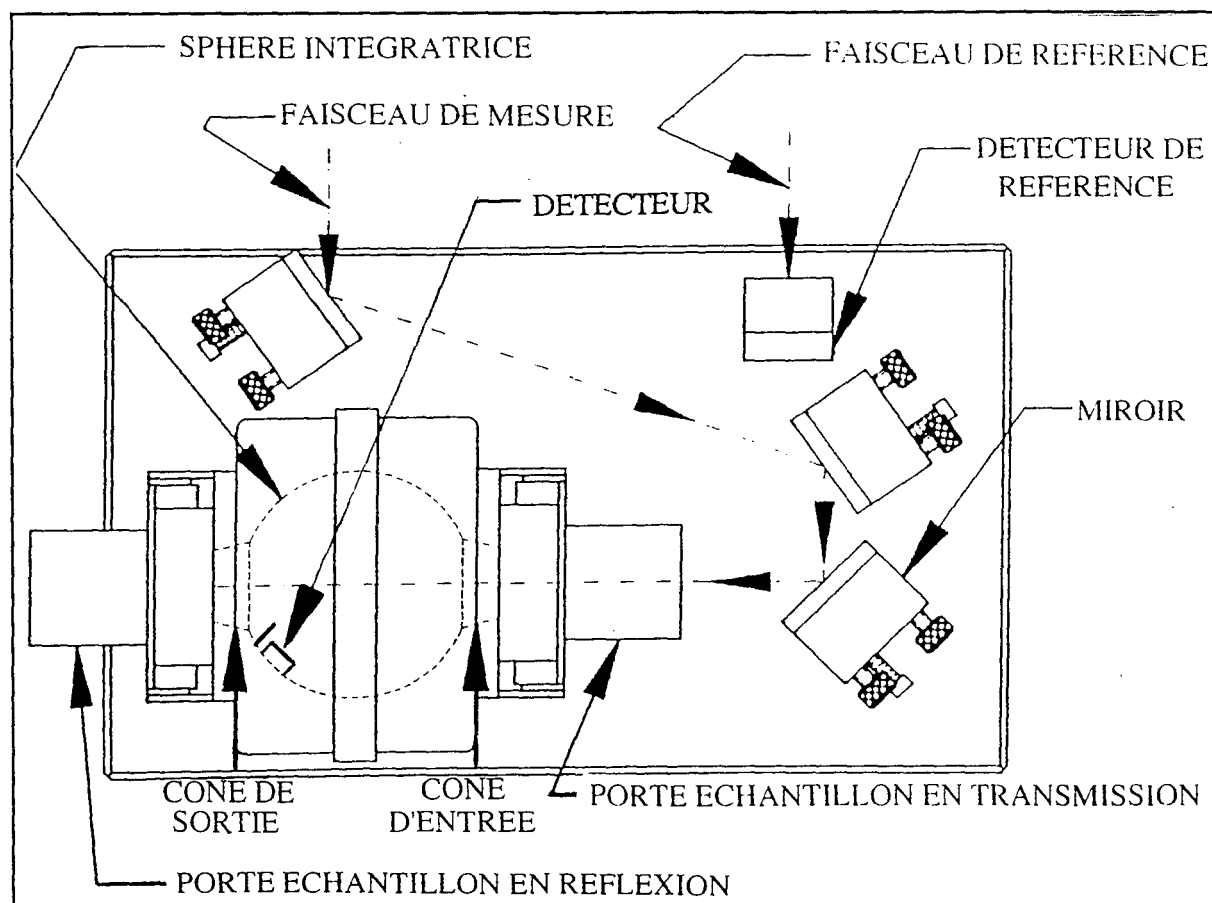


Fig. IV.4 bis : Sous-estimation de la transmission et de la réflexion due à la géométrie du système

La part de rayonnement perdu est alors d'autant plus importante que l'échantillon est diffusant, d'où l'erreur constatée sur nos dépôts, mais le rayonnement directement transmis ou réfléchi est toujours capté, ce qui explique les spectres cohérents du verre.

Pour les spectres de réflexion, on prend comme référence un "blanc" qui n'a pas nécessairement la même répartition spatiale de l'intensité réfléchie, ce qui est source d'erreur. Une représentation simplifiée (et exagérée) du phénomène est donnée fig. IV.5 bis. Les rapports des pourcentages de réflexion intégrés par la sphère diffèrent des pourcentages réels. Ici, les valeurs déduites pour l'échantillon seraient entachées d'une erreur par défaut.

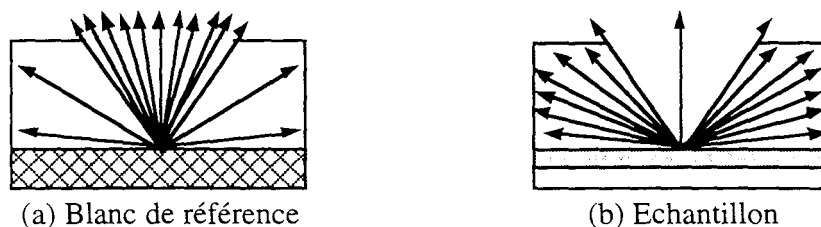


Fig. IV.5 bis : Loi de diffusion du blanc comparée à celle de l'échantillon

Il faudra donc apporter une correction pour avoir des valeurs plus réalistes de l'absorption.

On peut raisonnablement considérer que l'absorption est nulle à 450 nm. On définit alors, pour chaque échantillon, le coefficient α de rayonnement perdu du fait de la géométrie du système.

On néglige le fait que la répartition spatiale de l'intensité réfléchie et transmise varie avec la longueur d'onde, en considérant α indépendant de la longueur d'onde. On admettra par ailleurs que ce coefficient est le même en réflexion et en transmission, ce qui ne doit pas être rigoureusement exact, l'erreur devant être plus faible sur les mesures en transmission.

On calcule donc α par : $\alpha = \%A_{(450 \text{ nm})} / 100$

On en déduit alors les valeurs "corrigées" $\%T_c$ et $\%R_c$ du pourcentage de transmission et de réflexion :

$$\%T_c = \%T / (1 - \alpha)$$

$$\%R_c = \%R / (1 - \alpha)$$

d'où : $\%A_c = 100 - (\%R_c + \%T_c) = 100 - (\%T + \%R) / (1 - \alpha)$

or l'absorption mesurée est : $\%A = 100 - (\%T + \%R)$

on en déduit donc : $\%A_c = 100 - (100 - \%A) / (1 - \alpha)$

Notre correction revient donc à effectuer une translation et une dilatation de l'échelle de l'absorption. Les valeurs de $\%A_c$, calculées à 365 nm, longueur d'onde d'émission principale de la lampe utilisée pour les expériences de photocatalyse, sont regroupées dans les tableaux n°IV.1 et IV.2 en annexe 2 pour les différents catalyseurs supportés.

3) Échantillons de gel n°2 sur verre lisse

Il s'agit des catalyseurs supportés comportant de 1 à 7 couches de dépôt, déjà caractérisés précédemment par des mesures physiques.

a) Réflexion (cf. figures n° IV.11 et IV.14 en annexe 1)

Les spectres présentent la même allure générale qu'avec le gel n°1 : on distingue toujours une zone de plus faible réflexion dans le domaine où TiO_2 absorbe ($\lambda < 390 \text{ nm}$), et une zone où le TiO_2 n'absorbe pas ($\lambda > 390 \text{ nm}$) et où la réflexion est plus élevée. Dans cette zone en effet, la lumière qui est réfléchie ne subit plus d'absorption partielle lors du trajet qu'elle effectue à l'intérieur du dépôt.

Dans le cas du gel n°2, on constate des différences très frappantes entre les spectres ayant été établis à 0 ou à 8°.

- *Pour les échantillons les plus diffusants* (avec plus de deux couches de dépôt), la réflexion est sous-estimée à 8°, probablement parce qu'avec une incidence non nulle, même faible, on perd plus de rayonnement diffusé sur les bords qu'à 0°. On écarte en effet l'échantillon de la sphère pour obtenir L'allure des deux séries de spectres est par ailleurs identique, hormis ce décalage.

- *Pour une seule couche de dépôt*, le spectre à 0° est largement en dessous des autres et peut être comparé à celui du verre à 0°, avec une réflexion uniforme et assez faible (aux environs de 5%).

En revanche, à 8°, le spectre présente un aspect très surprenant, non monotone, avec un maximum à 335 nm et un minimum à 400 nm. Ceci évoque une figure d'interférence, où la réflexion serait atténuée à certaines longueurs d'onde et renforcée à d'autres.

En effet, on a un dépôt mince et uniforme, qui présente un aspect de miroir, et on peut avoir interférence entre les rayons réfléchis par le dépôt et ceux réfléchis par le support de verre (cf. fig. IV.6 bis). L'échantillon présente par ailleurs des nuances irisées caractéristiques.

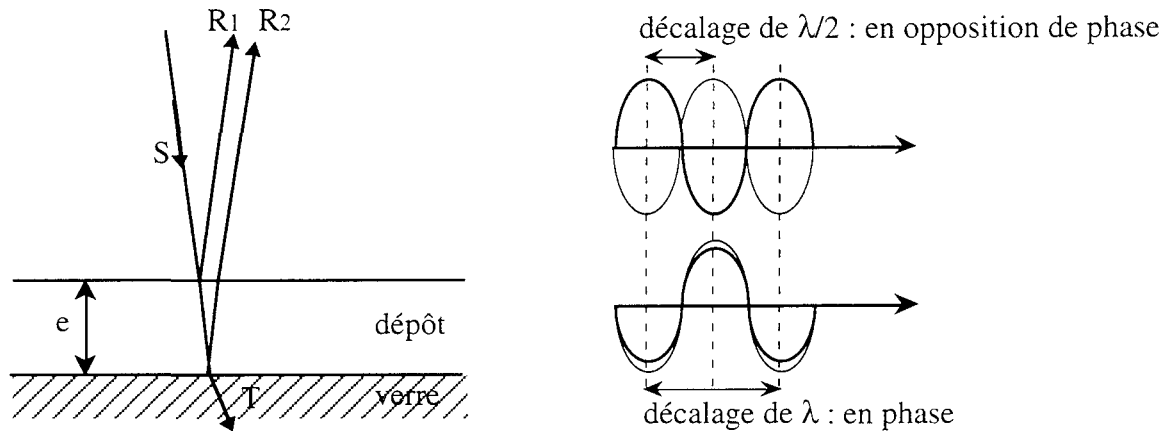


Fig. IV.6 bis : principe des interférences entre les rayons réfléchis par le dépôt et par le support

La différence de marche optique entre le rayon réfléchi par le dépôt (R_1) et celui (R_2) réfléchi par le verre est, du fait de la faible incidence, sensiblement égale à deux fois l'épaisseur du dépôt. : $\Delta m = 2e$.

- si la différence de marche est un multiple de la longueur d'onde ($\Delta m = \frac{(2n) \cdot \lambda}{2}$), R_1 et R_2 sont en phase et l'interférence sera constructive, avec renforcement du rayonnement réfléchi.

- si Δm est un multiple de la demi-longueur d'onde ($\Delta m = \frac{(2n+1) \cdot \lambda}{2}$), R_1 et R_2 sont en opposition de phase et l'interférence sera destructive, avec pour conséquence une diminution du rayonnement réfléchi à cette longueur d'onde.

Nous avons, au chapitre III, analysé le dépôt de gel n°2 au profilomètre et réalisé une "coupe" permettant d'évaluer l'épaisseur du dépôt à environ 500 nm, ce qui est également la valeur de la rugosité de cette surface, qui est de 486 nm (cf. III.2.3).

Pour $\lambda = 400$ nm, on a une diminution de l'intensité réfléchie et on doit donc avoir :

$$2e = 2 \times 500 = \frac{(2n+1) \cdot \lambda}{2}, \text{ d'où } n = 2$$

La longueur d'onde immédiatement inférieure pour laquelle on doit observer un renforcement de la réflexion doit donc vérifier :

$$2e = \frac{6 \cdot \lambda}{2} \text{ d'où : } \lambda = 333 \text{ nm}$$

De même, la longueur d'onde immédiatement supérieure pour laquelle on doit observer un renforcement de la réflexion doit vérifier :

$$2e = \frac{4 \cdot \lambda}{2} \text{ d'où : } \lambda = 500 \text{ nm}$$

Ces valeurs sont bien conformes à ce que l'on observe sur le spectre et à ce que laisse prévoir la forme des ondulations. Il est même envisageable d'utiliser ce phénomène à contrario pour mesurer l'épaisseur de dépôts ayant un état de surface adéquat.

- *Pour deux couches de dépôt*, on a à 8° une réflexion quasi-uniforme sur tout le domaine de longueurs d'onde, se situant aux environs de 20% de réflexion. A 0° , le spectre a une forme en "S", avec des valeurs comprises entre 10 et 15% de réflexion. Cet échantillon a en effet un aspect "pailleté" qui doit lui conférer un fort caractère réfléchissant, mais ne permet pas l'apparition d'interférences car le dépôt n'est pas aussi uniforme et aussi mince que le précédent.

b) Transmission (cf. figures n° IV.12 et IV.15 en annexe 1)

On a sensiblement les mêmes spectres de transmission à 0° et à 8° , sauf pour l'échantillon avec 7 couches de dépôt, où %T est légèrement plus élevé à 0° (avec un faible écart d'environ 5%). Il semble donc qu'une partie de la lumière diffusée sur les bords par l'échantillon soit perdue à 8° .

Dans l'ensemble, les spectres sont homologues de ceux du gel n°1.

c) Absorption (cf. figures n° IV.13 et IV.16 en annexe 1)

Les spectres d'absorption ont la même allure qu'avec le gel n°1 : une absorption quasi-totale au dessous de 320 nm, qui diminue ensuite pour se stabiliser à un palier inférieur à partir de $\lambda > 390$ nm. L'absorption est également d'autant plus forte que le nombre de couches de dépôt est grand excepté pour les dépôts de 1 et 2 couches, pour lesquels l'absorption est surestimée à 0° .

On a toujours un décalage de l'absorption (non nulle dans le visible), dû à la géométrie du système, et il faudra donc apporter la même type de correction que précédemment en fixant, pour chaque échantillon, $\%A(450 \text{ nm}) = 0$. Les valeurs de %A ainsi calculées à 365 nm sont regroupées dans les tableau n° IV.1 et IV.2 en annexe 2.

4) **Échantillons de Degussa P25**

Ce sont les échantillons calcinés déjà étudiés précédemment.

a) Réflexion (cf. figures n° IV.17 et IV.20 en annexe 1)

Les spectres de réflexion à 0° et 8° sont presque identiques; les valeurs mesurées à 8° sont mêmes légèrement inférieures. Ceci est en accord avec le caractère très diffusant des dépôts de P25, qui sont constitués d'agrégats de petites particules sphériques de quelques dizaines de nanomètres. Le fait de se placer à une incidence de 8° ne permet pas de récupérer beaucoup de

réflexion directe mais nous amène, au contraire, à perdre un peu de diffusion sur les bords.

L'aspect des ces spectres de réflexion diffère de ceux obtenus pour les dépôts sol-gel. :

Tout d'abord, on constate qu'au-dessous de 390 nm la réflexion diminue beaucoup plus. Le coefficient d'absorption du TiO₂ Degussa P25 est sans doute plus élevé que celui du sol-gel, d'où une perte de lumière accrue par absorption durant le parcours sub-superficiel effectué par les rayons réfléchis.

De plus, contrairement aux spectres de réflexion des dépôts sol-gel, on n'observe pas de palier de réflexion à partir de 390 nm, mais un maximum à 390 nm, suivi d'une lente décroissance. Nous ne nous expliquons pas clairement cette décroissance. On peut évoquer l'hypothèse d'une modification de la répartition spatiale de la lumière diffusée quand la longueur d'onde augmente, avec peut-être un renforcement dans les directions des bords.

Cette hypothèse est plausible car on a des dépôts très diffusants et on remarque d'autre part que la pente de décroissance est plus faible à 8°, incidence ou l'on capte moins l'intensité diffusée sur les bords.

b) Transmission et absorption (cf. figures IV.18 et 19 et IV.21 et 22, annexe 1)

Les spectres de transmission et d'absorption ont la même allure que pour les dépôts précédents. On constate que la transmission diminue et que l'absorption augmente avec le nombre de couches de dépôt, et l'anomalie de décalage de l'origine de l'absorption est toujours présente. Les valeurs corrigées de l'absorption à 365 nm sont regroupées dans les tableaux n° 1 et 2 en annexe 2.

5) Dépôts de Degussa P25 sur différents supports.

On compare un dépôt de P25 sur du verre lisse, composé de 4 couches et comportant 42 mg de TiO₂ avec un dépôt de P25 sur du verre prétraité par HF et NaOH, composé d'une seule couche et comportant également 42 mg de TiO₂. (cf. courbes n° IV.23 à IV.28 en annexe 1).

L'allure des spectres de réflexion, de transmission et d'absorption est exactement la même. Cependant, on constate que les valeurs des pourcentages %R, %T et %A diffèrent.

On a, en particulier à 365 nm, les valeurs suivantes, regroupées dans le tableau IV.3.

	%R (à 365 nm)	%T (à 365 nm)	%A (à 365 nm)
P25 sur verre lisse	15%	15%	70%
P25 sur verre prétraité	10%	45%	45%

Tableau IV.3 : comparaison des propriétés d'absorption de la lumière de dépôts de Degussa P25 sur différents supports

Peut-être la nature du support, devenu rugueux après traitement par HF, modifie-t-elle la répartition du dépôt de TiO_2 (moins uniforme que sur verre lisse), et par conséquent la loi d'absorption de la lumière.

Si on a déposé la même masse de TiO_2 sur verre lisse et sur verre traité, un cas extrême, représenté sur la figure IV.7 bis, serait le cas d'un dépôt recouvrant partiellement le support (taux de recouvrement θ), mais ayant une épaisseur locale plus grande e/θ . A 365 nm, le verre n'absorbe pas et on doit donc avoir :

pour le dépôt sur verre lisse : $\%A = \%A_1$

pour le dépôt sur verre attaqué par HF : $\%A = \theta \times (\%A_2) + (1-\theta) \times 0 \neq \%A_1$

En effet, $\%A_2 < \frac{\%A_1}{\theta} \Rightarrow \%A < \%A_1$, car le pourcentage d'absorption de la lumière ne varie pas linéairement avec l'épaisseur de dépôt mais suivant une loi logarithmique.

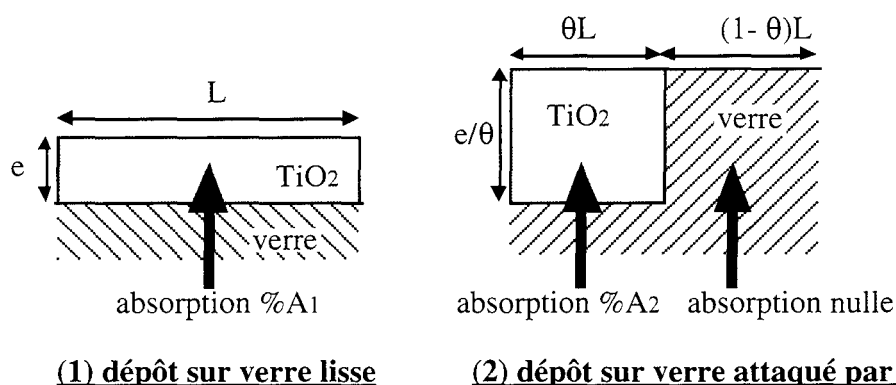


Fig. IV.7 bis : répartition de l'absorption lumineuse suivant la nature du support

IV.1.3. Relation entre l'intensité lumineuse absorbée et la masse de catalyseur déposée.

La sphère intégratrice nous a permis d'évaluer le pourcentage d'intensité lumineuse absorbée par les différents catalyseurs supportés. Les mesures sont assez délicates pour les échantillons diffusants et nous avons été amenés à introduire des corrections sur les valeurs obtenues.

On remarque que la lampe employée comme source d'irradiation dans notre réacteur photocatalytique émet entre 355 et 385 nm (cf. spectre de la lampe, Ch II. annexe 2, fig. II.20), domaine dans lequel l'absorption du TiO_2 varie peu. On peut donc se contenter de caractériser l'absorption du TiO_2 en donnant les valeurs correspondant à la longueur d'onde d'émission majoritaire de la lampe, qui se situe à 365 nm.

Nous avons ainsi calculé pour tous les catalyseurs, le pourcentage d'intensité lumineuse

absorbée à 365 nm ce qui doit nous permettre, dans la suite de notre travail, de relier activité catalytique et absorption de la lumière. Il faut cependant noter que ces mesures ont été effectuées sur des échantillons secs, alors que dans le réacteur, la présence de liquide doit modifier leur propriétés de réflexion. Les tableaux n° IV.1 et IV.2 en annexe 2 regroupent ces valeurs à 365 nm pour les expériences effectuées aux incidences de 0 et 8° respectivement.

Ces valeurs nous semblent cohérentes, bien qu'elles ne soient pas absolument rigoureuses. Elles nous permettent de comparer les différents dépôts et de tracer l'évolution du pourcentage d'intensité lumineuse absorbée en fonction de la masse de catalyseur déposée. La figure IV.30 présente cette évolution pour les expériences à 0°. La figure IV.31, en annexe 3, est relative aux expériences à 8° d'incidence.

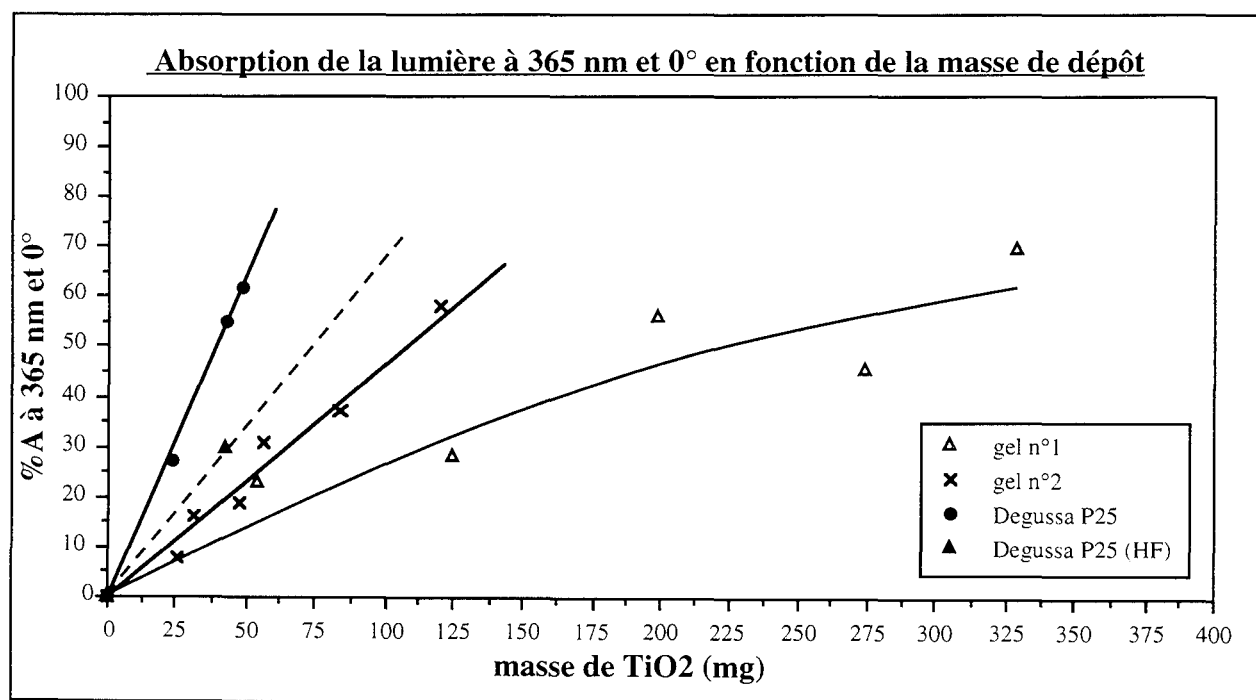


Fig. IV.30

Ces courbes nous donnent des indications très importantes sur la répartition de l'intensité lumineuse et sur l'efficacité relative de l'absorption lumineuse dans les différents dépôts.

1) Irradiation dans l'épaisseur d'un dépôt.

La première remarque à propos des courbes de la figure IV.30 est qu'elles ne présentent pas de saturation de l'absorption. Pour tous les dépôts, même les plus épais, on n'atteint jamais des conditions d'absorption totale de la lumière. Les dépôts sont donc totalement irradiés, y compris dans leurs parties inférieures.

Ce résultat nous permet d'envisager la possibilité d'un réacteur où on superposerait les plaques de catalyseurs supporté, ou bien un réacteur avec un garnissage classique (type anneaux ou billes), recouvert d'un dépôt de TiO_2 .

Nous avons, à titre indicatif, également représenté l'évolution de la densité optique en fonction de la masse des dépôts catalytiques, sensiblement proportionnelle à leur épaisseur (cf. courbe IV. 32)

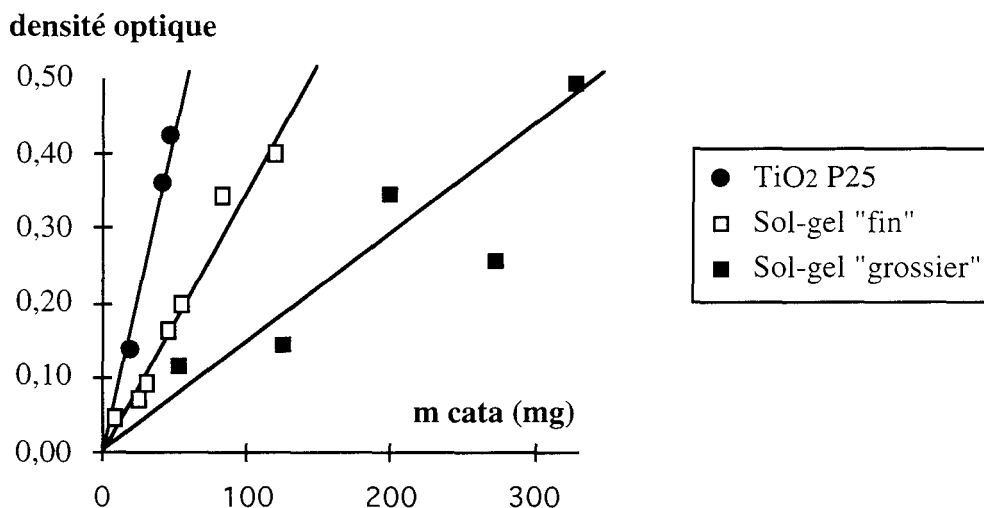


Fig. IV.32 : évolution de la densité optique avec la masse de catalyseur déposée.

On constate que la densité optique évolue linéairement avec la masse (l'épaisseur) de dépôt : il semble donc que l'on vérifie une loi de type Beer-Lambert.

On peut essayer de calculer le coefficient d'absorption α des dépôts, défini par :

$$I_a = I_0 \cdot 10^{-\alpha e}, \text{ d'où : } \alpha = \frac{DO}{e}, \text{ e épaisseur du dépôt}$$

Deux approches sont possibles pour convertir l'échelle des masses de la figure IV.32 en épaisseur de dépôt :

- donner une épaisseur expérimentale correspondant à chaque masse déposée partir des observations effectuées au profilomètre (cf. ch III.2.3). On prendra comme valeur la rugosité R_a , qui donne une bonne estimation de l'épaisseur moyenne du dépôt. Ceci conduit à une valeur expérimentale α_{exp} .

- estimer l'épaisseur à partir de la densité de TiO_2 , que l'on prendra égale à 4,05, moyenne de la densité du rutile et de l'anatase. Ceci conduit à une valeur calculée α_{calc} . Cette méthode ne tient pas compte de la porosité du dépôt et donne donc l'épaisseur réelle de solide traversée si la lumière avait un trajet rectiligne orthogonal au dépôt.

Le tableau IV.4 donne les valeurs de α_{exp} et α_{calc} . On a estimé les épaisseurs pour les catalyseurs supportés comportant une couche de dépôt, qui sont ceux ayant été étudiés le plus précisément au profilomètre. Etant donné la linéarité de loi de densité optique en fonction de la masse, le fait de particulariser un de nos dépôts n'a pas d'influence sur le résultat.

dépôt (1 couche)	épaisseur mesurée (nm)	masse déposée (g.cm ⁻²)	épaisseur de solide	DO	α_{exp} (nm ⁻¹)	α_{calc} (nm ⁻¹)
Degussa P25	600	4,4.10 ⁻⁵	110 nm	0,14	2,3.10 ⁻⁴	1,3.10 ⁻³
sol-gel n°1	2000	3.10 ⁻⁴	740 nm	0,07	3,5 .10 ⁻⁵	9,5 .10 ⁻⁵
sol-gel n°2	500	5.10 ⁻⁵	123 nm	0,03	6,0.10 ⁻⁵	2,4 .10 ⁻⁴

Tableau IV.4 : estimation du coefficient d'absorption de la lumière des dépôts.

Il existe peu de données concernant les coefficients d'absorption de TiO₂ dans la littérature. J.G. Sczechowski (56) fait état d'une densité optique de 2 pour une épaisseur de 0,4 mm de suspension à 10 g.l⁻¹. Si on calcule le coefficient d'absorption à partir de l'épaisseur réelle de solide dans la suspension, on trouve une valeur de 2.10⁻³ nm⁻¹, ce qui est de l'ordre de grandeur des coefficients que nous avons estimés pour le P25.

Les valeurs calculées pour les dépôts sol-gel sont sans doute celles qui sont le plus sujettes aux erreurs car il serait étonnant que la densité des gels soit exactement celle du TiO₂ cristallin.

2) Efficacité de l'absorption lumineuse.

On remarque qu'à masse déposée équivalente, les dépôts de Degussa P25 absorbent 2,5 à 6 fois plus que les dépôts sol-gel. (alors qu'à épaisseur équivalente, il absorbe 4 à 7 fois plus, du fait de la densité élevée des dépôts gels). On peut donc supposer que les dépôts sol-gel ne sont pas entièrement constitués de TiO₂ cristallin, ce qui viendrait confirmer les analyses aux rayons X (cf. Ch. III.2.1.)

Les valeurs relatives de l'absorption lumineuse seraient alors une indication de la proportion réelle des dépôts en TiO₂ cristallin actif.

IV.2. TESTS PHOTOCATALYTIQUES

IV.2.1. Dispositif expérimental

1) Caractéristiques du réacteur

Le réacteur est le modèle à recirculation décrit au chapitre II. (cf. annexe 1, figure II.19)

dimensions de la cuve parallélépipédique : 50 x 5 x 4 cm

dimensions des plaques planes servant de support au catalyseur : 48 x 3,8 cm, soit une surface de 182,4 cm².

volume du ballon de prélèvement : 100 ml

volume réactionnel global $V_r = 200$ ml.

pompe de recirculation : pompe péristaltique à débit variable de 30 à 400 ml.min⁻¹.

source lumineuse : lampe fluorescente UV émettant autour de 365 nm

(cf. spectre Ch.II, annexe 3) avec une puissance de 18W. (3 W lumineux). Le tube a une longueur de 60 cm et un diamètre de 2,5 cm.

2) Déroulement des expériences et conditions d'analyse

Les expériences se déroulent en deux temps :

Étude de l'adsorption : on laisse le "polluant" (acide salicylique ou phénol) s'adsorber sur le catalyseur dans l'obscurité jusqu'à atteindre un état d'équilibre où sa concentration en solution ne varie plus. On mesure alors la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e en millimoles.

Étude de la photodégradation : lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint, on démarre l'irradiation et on observe alors l'évolution de la concentration en "polluant" dans le ballon de prélèvement en fonction du temps, $C = f(t)$.

On mesure donc une vitesse apparente de photodégradation dans le ballon de prélèvement.

$$r_{app} = V_r \frac{dC}{dt} \quad \text{et} \quad r_{0\ app} = \lim_{t \rightarrow 0} r$$

On détermine la concentration en "polluant" par chromatographie liquide HPLC et les analyses se font dans les conditions suivantes :

- *colonne lichrosorb*, précédée d'un filtre ou précolonne qui a pour but de retenir les éventuelles particules de TiO₂ et d'éviter l'éventuel dédoublement du pic de polluant.

- *éluant* : 60% méthanol - 40% eau en volume, auquel on ajoute de l'acide orthophosphorique (2,5 ml de H_3PO_4 pour 600 ml de méthanol et 400 ml d'eau).

- *vitesse d'éluion* : $0,75 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$; dans ces conditions, le temps de rétention de l'acide salicylique est d'environ 8,5 minutes, celui du phénol d'environ 6 minutes.

- *détecteur* : source UV réglée au maximum d'adsorption du polluant considéré (295 nm pour l'acide salicylique, 269 nm pour le phénol). Des spectres d'absorption ont montré qu'il n'apparaissait pas de façon évidente d'autres produits absorbant dans les mêmes domaine de longueurs d'onde au cours de la photodégradation de ces produits. Nos moyens d'analyses nous permettent donc de suivre la disparition au cours du temps du polluant, mais nous ne détectons pas les éventuels intermédiaires de dégradation.

Ceci peut être insuffisant si on effectue une étude mécanistique, mais dans notre cas, la vitesse de disparition du polluant par photocatalyse est un critère tout à fait satisfaisant pour comparer l'activité de différents catalyseurs.

- *volume des prélèvements* : on a une boucle de régulation de $10 \mu\text{l}$ sur la vanne d'injection, on effectue donc des prélèvements d'environ $50 \mu\text{l}$. On effectue au maximum une vingtaine de prélèvements par expérience, ce qui représente 0,5% du volume réactionnel. Les prélèvements ne perturbent donc pas la cinétique de disparition du polluant.

IV.2.2. Expériences préliminaires

Ces expériences permettent de définir la précision des mesures et les domaines de travail de l'installation. Des manipulations ont été effectuées avec l'acide salicylique et le phénol.

1) Reproductibilité des analyses

Nous avons effectué plusieurs fois l'analyse d'une même solution d'acide salicylique et de phénol et constaté que pour un domaine de concentration compris entre 5 et 100 mg/l, la précision était de ± 500 unités d'aire, soit $\pm 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, ce qui est une précision acceptable pour nos expériences de photodégradation, où la concentration initiale en polluant sera toujours de l'ordre de $7 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$.

2) Manipulations à blanc

Les analyses réalisées sur des solutions d'acide salicylique et de phénol recirculées dans notre dispositif, sans UV et sans catalyseur, pendant une période de 24 heures, ont montré qu'aucune diminution de concentration ne se produisait. Notre installation est donc inerte vis à vis de ces polluants qui ne sont pas absorbés ni dans les tuyaux, ni dans la pompe, ni dans la verrerie.

Les manipulations effectuées sans catalyseur et en présence de lumière montrent que l'acide salicylique et le phénol ne subissent pas de photodégradation directe aux longueurs d'onde considérées. (cf. tableaux n° IV.5 et IV.6)

t (min)	0	15	47	91	276	300
C (mmol/l)	0,0788	0,0788	0,0798	0,0788	0,0765	0,0798

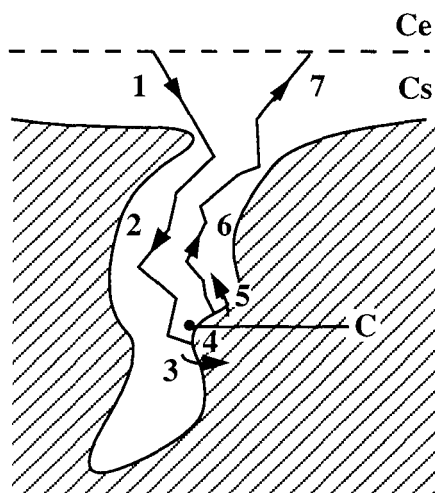
Tableau n° IV.5: manipulation à blanc sur l'acide salicylique

t (min)	0	15	45	90	270	300
C (mmol/l)	0,0722	0,0715	0,0731	0,0722	0,0720	0,0720

Tableau n° IV.6 : manipulation à blanc sur le phénol

3) Influence du débit de recirculation

L'accomplissement des réactions de catalyse hétérogène implique plusieurs étapes successives. (cf. fig. IV.33).



- 1, 7 : transport externe
- 2, 6 : transport interne
- 3, 5 : absorption, désorption
- 4 : réaction chimique
- Ce : concentration en solution
- Cs : concentration dans la couche limite
- C : concentration dans les pores

Fig. IV.33 : étapes d'une réaction de catalyse hétérogène

Nous considérons, dans notre cas, un dépôt catalytique en contact avec un fluide circulant avec un certain débit (qui est le débit volumique de recirculation Q_V) et donc une certaine vitesse u .

Si on a une résistance au transfert de matière dans la couche limite au contact du catalyseur, la concentration du polluant en solution C_e sera différente de la concentration en surface du catalyseur C_s .

La densité de flux de matière N_D ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) à travers la couche limite sera alors :

$$N_D = k_D (C_e - C_s)$$

k_D : conductance de transfert de matière (m.s^{-1})

Si on applique l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) sur le polluant adsorbé, la vitesse de dégradation catalytique apparente r observée (en mol.min^{-1}) vérifie :

$$k_D (C_e - C_s) A = r$$

A , surface extérieure du catalyseur (m^2); les observations de profilométrie (où on obtenait pour les catalyseurs des surfaces développées voisines de 100 % de l'aire de base) ont montré que cette surface peut être prise, en première approximation, égale à l'aire de la plaque support

en présence de limitation par le transport externe, $C_s \cong 0$ et la vitesse sera alors :

$$r = k_D C_e \times A$$

En présence de limitations par le transfert de matière externe, et toutes choses étant égales par ailleurs, la vitesse de dégradation apparente mesurée est donc proportionnelle à la conductance k_D .

Cette conductance peut être évaluée (57) par des corrélations comme celles proposées par Satterfield-Chilton-Colburn, où on définit un facteur j_D , calculé à partir des critères de Schmidt Sc et de Reynolds Re :

$$j_D = \frac{k_D Sc^{2/3}}{u}$$

$$Sc, \text{ critère de Schmidt} : Sc = \frac{\mu}{\rho D}$$

ρ : masse volumique du fluide (kg.m^{-3})

μ : viscosité dynamique du fluide ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

D : diffusivité moléculaire du polluant dans l'eau ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

u : vitesse du fluide ("en fût vide", qui ici est la vitesse de recirculation) (m.s^{-1})

Dans un liquide :

$$0,0006 < Re < 55 : \quad j_D = \frac{1,09}{\varepsilon Re^{0,67}}$$

$$55 < Re < 1500 : \quad j_D = \frac{0,250}{\varepsilon Re^{0,31}}$$

$$Re, \text{ critère de Reynolds} : Re = \frac{\rho u d_p}{\mu}$$

d_p : diamètre équivalent du grain de catalyseur (m), ε : porosité externe du catalyseur

Il est difficile, dans notre cas, de connaître le diamètre équivalent des grains de catalyseurs. On peut néanmoins supposer que d_p est au plus de l'ordre de grandeur des plus gros agrégats du dépôt, à savoir, au maximum, $50 \cdot 10^{-6}$ m.

Dans ce cas, et pour un débit volumique maximal $Q = 400 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ($u = 3 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), on a un Reynolds qui vaut au maximum 0,3

On a donc : $j_D = \frac{1,09}{\varepsilon Re^{0,67}}$, et k_D proportionnel à $u^{0,33}$, donc à $Q^{0,33}$

Dans le cas où $Re > 55$, k_D est proportionnel à $Q^{0,69}$.

En présence de limitations par le transfert externe, la vitesse apparente de dégradation r varie donc avec le débit de recirculation du fluide Q :

r proportionnelle à $Q^{0,33}$ pour $Re < 55$

Afin d'étudier les éventuelles limitations par le transfert externe, nous avons donc fait varier le débit de recirculation de la pompe de 30 à $400 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ en maintenant par ailleurs les conditions expérimentales suivantes :

solution : 200 ml de solution de phénol à $0,072 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$
 catalyseur : plaque comportant 4 couches de dépôt sol-gel
 conditions d'irradiation identiques

Les variations de la vitesse initiale de photodégradation du phénol sont présentées dans le tableau IV.7. Notons que les résultats de cette étude seront également applicables à l'acide salicylique, pour lequel on observe des vitesses de dégradation du même ordre de grandeur.

débit ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$)	30	87	130	266	400
r_0 ($\text{mmol} \cdot \text{min}^{-1}$)	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$

Tableau IV.7 : Influence du débit sur la vitesse de photodégradation du phénol

Lorsqu'on passe de 30 à $400 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, la vitesse devrait être multipliée par $(400/30)^{0,33}$ soit 2,35. Or elle n'est multipliée que par 1,3 ce qui semble indiquer que le transfert externe n'est pas limitant.

Nous pouvons essayer de quantifier l'influence du transport externe en définissant une vitesse chimique r_c , qui serait la vitesse maximale qui serait atteinte en l'absence de limitations par le transfert externe, indépendante du débit de recirculation, et une vitesse de transport externe r_{ext} qui dépend du débit volumique de recirculation du fluide Q_V par une loi en $Q_V^{0,33}$.

En première approximation, on peut estimer que la vitesse apparente r observée vérifie :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_c} + \frac{1}{r_{ext}(Q_v)} \Rightarrow r = \frac{r_c r_{ext}(Q_v)}{r_c + r_{ext}(Q_v)}$$

Lorsque le transfert externe n'est pas limitant (r_{ext} très grand), on a $r = r_c$

Lorsque le transfert externe est limitant, on observe une vitesse $r < r_c$

Nous avons comparé les vitesses observées à 30 et 400 ml.min⁻¹.

On pose : $r(Q_v = 30) = r_1$: vitesse apparente observée à 30 ml.min⁻¹

$r(Q_v = 400) = r_2$ vitesse apparente observée à 400 ml.min⁻¹

$r_{ext}(Q_v = 30) = r_{ext1}$: vitesse du transfert externe à 30 ml.min⁻¹

$r_{ext}(Q_v = 400) = r_{ext2}$: vitesse du transfert externe à 400 ml.min⁻¹

On peut alors écrire :

$$r_{ext2} = 2,4 r_{ext1}$$

$$r_2 = 1,3 r_1 \text{ d'où } \frac{2,4 r_{ext1} r_c}{r_c + 2,4 r_{ext1}} = 1,3 \frac{r_c r_{ext1}}{r_c + r_{ext1}} \text{ d'où : } r_{ext1} = 1,53 r_c$$

A partir de cette expression de la vitesse chimique, on peut alors calculer, pour un débit quelconque, le rapport entre la vitesse apparente r et la vitesse chimique r_c , afin d'évaluer dans quelle mesure on se rapproche de la limitation par le transfert externe.

Nous effectuons le calcul à un débit de 130 ml.min⁻¹, qui se situe au milieu de la gamme de débits de la pompe.

$$r(Q_v = 130) = r_3 ;$$

$$r_{ext}(Q_v = 130) = r_{ext3}$$

$$r_3 = \frac{r_c r_{ext3}}{r_c + r_{ext3}} = \frac{r_c r_{ext1} \left(\frac{130}{30}\right)^{0,33}}{r_c + r_{ext1} \left(\frac{130}{30}\right)^{0,33}} = \frac{(r_c)^2 \times 1,53 \times \left(\frac{130}{30}\right)^{0,33}}{r_c \left(1 + 1,53 \left(\frac{130}{30}\right)^{0,33}\right)} \quad \text{d'où : } \frac{r_{(Q_v=130)}}{r_c} = 0,72$$

Lorsque le débit est de 130 ml.min⁻¹, on est à 72% de la vitesse maximale qui serait atteinte en l'absence totale de limitation par le transfert externe. **On n'est donc pas dans des conditions de limitations sévères**, et le transfert externe aura un effet voisin sur tous nos catalyseurs, sans affecter l'étude comparative que nous nous proposons d'effectuer.

Dans la suite des manipulations, nous conserverons donc toujours un débit de 130 ml.min⁻¹, ce qui nous permet de fixer les temps de séjour respectifs τ_0 et τ_1 de la cuve et du ballon de prélèvement :

$$\tau_0 = \frac{V_0}{Q} = \frac{100}{130} = 0,77 \text{ min}, \quad \tau_1 = \frac{V_1}{Q} = \frac{100}{130} = 0,77 \text{ min}$$

4) Cinétiques expérimentales d'adsorption et de photodégradation : comparaison entre phénol et acide salicylique

a) Le phénol.

En présence de catalyseur, aucune adsorption du phénol n'a été mesurée, mais on observe quand même une disparition du produit en présence de lumière et de catalyseur.

Il doit exister une faible adsorption du phénol, non détectable, qui permet d'amorcer la réaction de photodégradation en créant des radicaux, mais ces radicaux doivent engendrer des réactions de dégradation en chaîne, ce qui expliquerait le rapport très élevé entre vitesse de dégradation et quantité adsorbée.

On remarque par ailleurs que la cinétique de photodégradation suit un ordre 1 par rapport au phénol.(cf. fig. IV.33 et IV.34 en annexe 4)

b) L'acide salicylique.

Contrairement au phénol, l'acide salicylique s'adsorbe fortement sur TiO_2 . On remarque que le catalyseur, initialement blanc, devient jaune lorsque l'acide salicylique s'adsorbe, puis marron lorsque la photodégradation démarre.

Ceci est dû à la formation de complexes de transfert de charge entre l'acide salicylique et TiO_2 puis entre les intermédiaires de dégradation de l'acide salicylique et TiO_2 . La couleur blanche du catalyseur est restaurée en fin de manipulation.

La cinétique de photodégradation suit ici un ordre zéro par rapport à l'acide salicylique.(cf. fig. IV.36 à IV.39, dans la suite du chapitre IV).

d) Conclusion

Les expériences avec l'acide salicylique nous permettent d'étudier à la fois l'adsorption et la photodégradation quantitativement. Il est donc plus intéressant pour nous de caractériser les catalyseurs supportés avec ce produit qu'avec le phénol, et c'est pourquoi nous l'emploierons dans la majorité des expériences.

L'ordre de grandeur des vitesses de dégradation (quelques $10^{-5} \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$) nous conduisent à travailler avec des concentrations pas trop élevées si on veut avoir des temps de manipulation raisonnables (pas plus de quelques heures). Une concentration initiale en acide salicylique de $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ($0,072 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) nous permet d'atteindre une dégradation quasi-complète en 4 heures, avec une précision d'analyse de +/- 2%. Nous conserverons donc cette concentration initiale en acide salicylique de $0,072 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ dans toutes les manipulations.

Il nous paraît également important de rappeler ici que le but des tests photocatalytiques n'est pas l'étude poussée des mécanismes de photodégradation catalytique de l'acide salicylique, mais la comparaison, dans des conditions identiques de concentration en polluant et de flux lumineux, de l'activité catalytique de différents dépôts de dioxyde de titane.

5) Relation entre cinétique apparente et cinétique réelle

Etant donné le faible avancement par passe, notre dispositif de cuve à recirculation se comporte comme un réacteur fermé, où la vitesse est mesurée par la variation de la concentration en réactif au cours du temps.

Le dispositif expérimental peut être assimilé à une boucle comportant un piston réactif (cuve) et un mélangeur (réservoir de prélèvement).(cf. fig. IV.35).

On va effectuer des prélèvements dans le réservoir afin d'étudier l'évolution de la concentration au cours du temps, et ainsi mesurer des lois de cinétique apparentes :

$$V_r \frac{dC}{dt} = r_{app}(t) = k_{app} C(t)^n$$

alors que la vitesse réelle sera de la forme : $r = k C(t)^n$

On peut relier la constante apparente k_{app} à la constante réelle k en appliquant une perturbation de concentration $\hat{x}(t)$, correspondant à l'évolution $C(t)$ observée expérimentalement, à un système constitué d'un piston et d'un mélangeur en série, initialement en régime permanent.

La forme de la perturbation et la définition du régime permanent dépendent de l'ordre de la réaction. Si on connaît la fonction de transfert du système, on recueille en sortie le signal $\hat{y}(t)$ résultant de la perturbation $\hat{x}(t)$ imposée en entrée

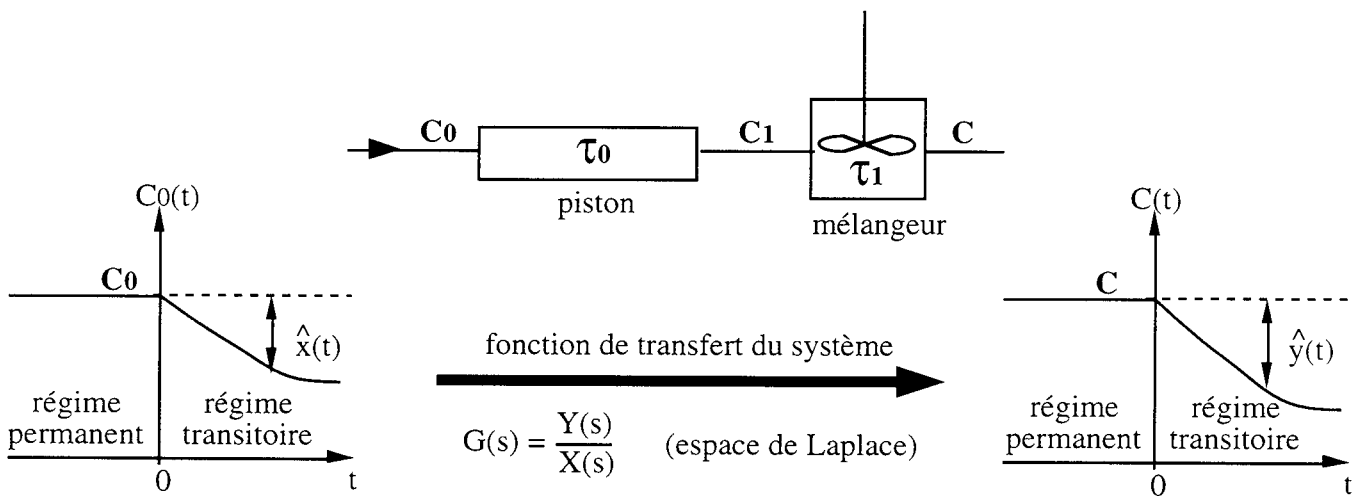


Fig. IV.35: système ouvert équivalent au dispositif expérimental à recirculation

On a donc substitué à notre dispositif à recirculation un système ouvert en régime transitoire. Un tel système est équivalent à une boucle (piston + mélangeur) où la concentration évolue selon la loi $C(t)$. En identifiant $\hat{y}(t)$ et le signal expérimental, on peut relier k_{app} et k .

Suivant l'ordre de la réaction considérée, on obtient les relations suivantes (cf. annexe 5)

$$k = k_{app} \cdot \left(\frac{\tau_0 + \tau_1}{\tau_0} \right) \text{ pour une réaction d'ordre 0}$$

$$k = k_{app} + \frac{\ln(1 - \tau_1 k_{app})}{\tau_0} \text{ pour une réaction d'ordre 1}$$

Le dispositif expérimental que nous utilisons permet de comparer, à conditions équivalentes, l'activité de différents catalyseurs supportés mais il nous permet également d'avoir accès aux constantes cinétiques "réelles", indépendantes de l'hydrodynamique du système.

Ces constantes dépendent cependant de divers facteurs tels que l'intensité lumineuse, le pH..., et bien sûr la nature du catalyseur.

6) Estimation du flux lumineux envoyé sur les plaques de catalyseur.

La lampe émet avec une puissance électrique de 18 watts, ce qui représente une puissance lumineuse P_{lum} de 3 W.

L'énergie d'une mole de photon est donnée par :

$$E_{photon} = N \frac{hc}{\lambda}$$

N : nombre d'Avogadro , $6,02 \cdot 10^{23}$

h : constante de Planck : $6,64 \cdot 10^{-34}$

c : célérité de la lumière : $3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

D'où à 365 nm :

$$E_{photon} = 6,02 \cdot 10^{23} \times 6,64 \cdot 10^{-34} \times (3 \cdot 10^8 / 365 \cdot 10^{-9}) = 0,328 \cdot 10^6 \text{ J.mol}^{-1}.$$

L'intensité totale émise par la lampe est alors :

$$I_{tot} = P_{lum} / E_{photon} = 9,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}$$

Dans la suite de notre travail, nous exprimerons les moles de photons dans l'unité

conventionnelle Einstein (E), et les intensités lumineuses en $E.s^{-1}$.

On admet que la lampe émet avec une symétrie cylindrique, et qu'on n'a pas de pertes de lumière sur les bords. La plaque, d'une largeur de 3,8 cm, est placée dans l'axe de la lampe et est située à une distance de 8 cm de l'axe de la lampe. La fraction f d'intensité captée par la plaque est alors : $f = (3,8 / 2\pi \times 8) = 0,075$

L'intensité I_0 captée par la lampe est alors :

$$I_0 = f \times I_{0\text{tot}} = 6,91 \cdot 10^{-7} E.s^{-1}$$

Rapportée à une surface de plaque de 182,4 cm², on obtient un flux lumineux de :

$$3,79 \cdot 10^{-9} E.s^{-1}.cm^{-2}$$

7) Conclusions sur les expériences préliminaires

Compte tenu des observations effectuées, nous fixons les conditions expérimentales suivantes pour les tests comparatifs d'activité photocatalytique.

- **polluant modèle : acide salicylique**
- **concentration initiale : 10 mg.l⁻¹ (0,072 mmol.l⁻¹)**
- **volume réactionnel : 200 ml**
- **débit de recirculation : 130 ml.min⁻¹**
- **flux photonique : 6,91 10⁻⁷ mol.s⁻¹**
- **surface de la plaque support : 182,4 cm²**

Les expériences et calculs préliminaires nous permettent également d'affirmer que :

- la précision des analyses est de +/- 2% de la concentration initiale
- la disparition du polluant ne peut être due qu'à la combinaison de la lumière et du catalyseur (l'installation est inerte vis à vis des polluants, qui ne subissent pas non plus de photodégradation directe)
 - le transfert de masse externe a peu d'influence sur la vitesse de photodégradation
 - les constantes cinétiques observées expérimentalement peuvent être reliées à des constantes cinétiques "réelles" indépendantes de l'hydrodynamique du système.

Remarque : Dans la suite du chapitre, nous serons amenés à parler de masse de catalyseur déposée ou d'intensité lumineuse. Etant donné que toutes les expériences ont été réalisées avec des plaques support ayant la même surface, nous donnerons pour ces grandeurs des valeurs globales, sans les rapporter à l'unité de surface de catalyseur supporté.

IV.2.3. Résultats des tests photocatalytiques.

Nous avons testé l'efficacité des catalyseurs supportés décrits et caractérisés aux paragraphes III.1. et III.2., à savoir :

gel n°1 : 5 catalyseurs comportant de 1 à 6 couches

gel n°2 : 7 catalyseurs comportant de 1 à 7 couches

Degussa P25 sans calcination : 5 catalyseurs comportant de 1 à 5 couches

Degussa P25 avec calcination : 5 catalyseurs comportant de 1 à 5 couches

Degussa P25 sur du verre préalablement traité par HF et NaOH : un catalyseur supporté comportant une seule couche de dépôt

1) Evolution de la concentration en polluant au cours du temps

Les figures n° IV.36 à IV.39 montrent l'évolution de la concentration en acide salicylique lors des expériences d'adsorption et de photodégradation sur les différents catalyseurs supportés réalisés.

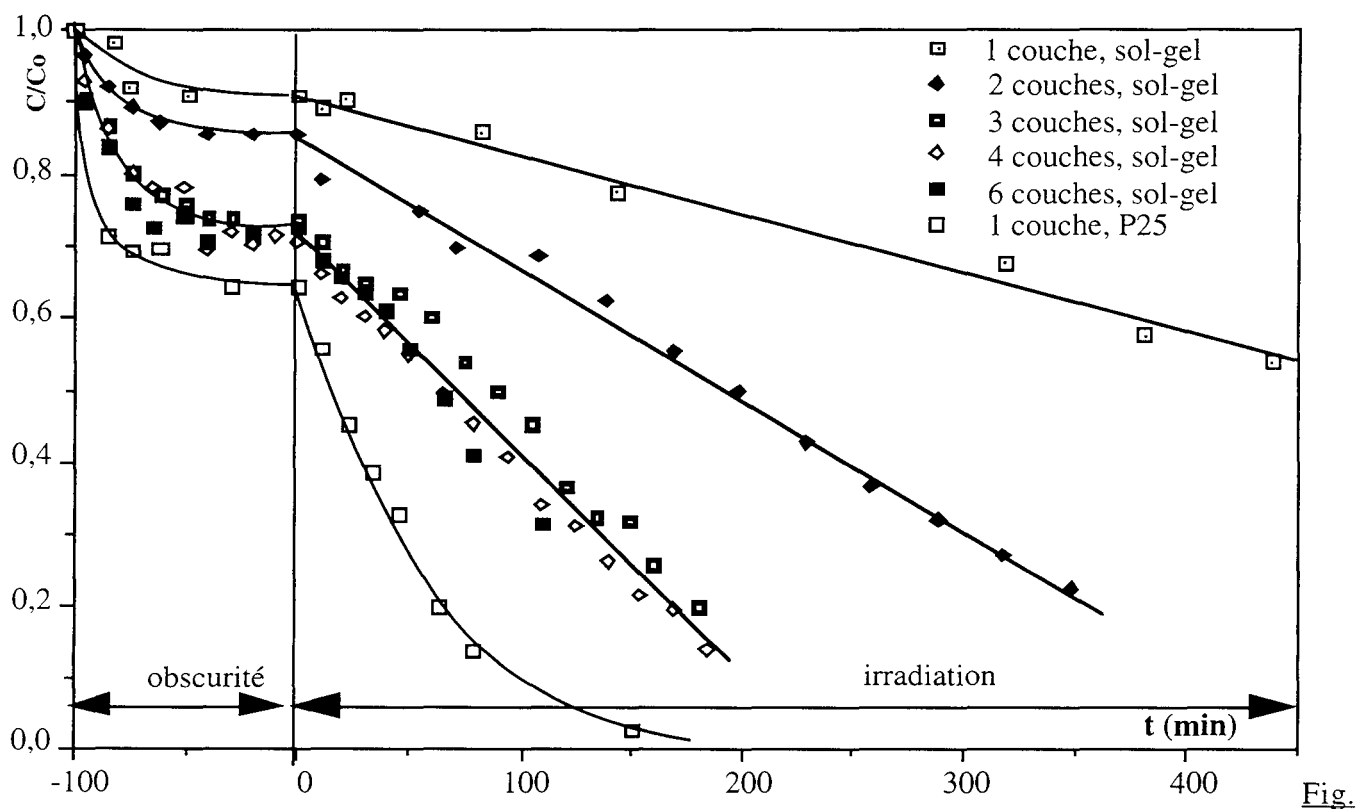


Fig. IV.36 : Évolution de la concentration d'acide salicylique sur des catalyseurs supportés de gel n°1

A titre indicatif, sur la figure n°IV.36, on a comparé les catalyseurs réalisés avec plusieurs couches de gel n°1 avec un dépôt épais constitué d'une couche de P25 déposé à partir d'une suspension concentrée (40 g.l^{-1} de TiO_2 P25).

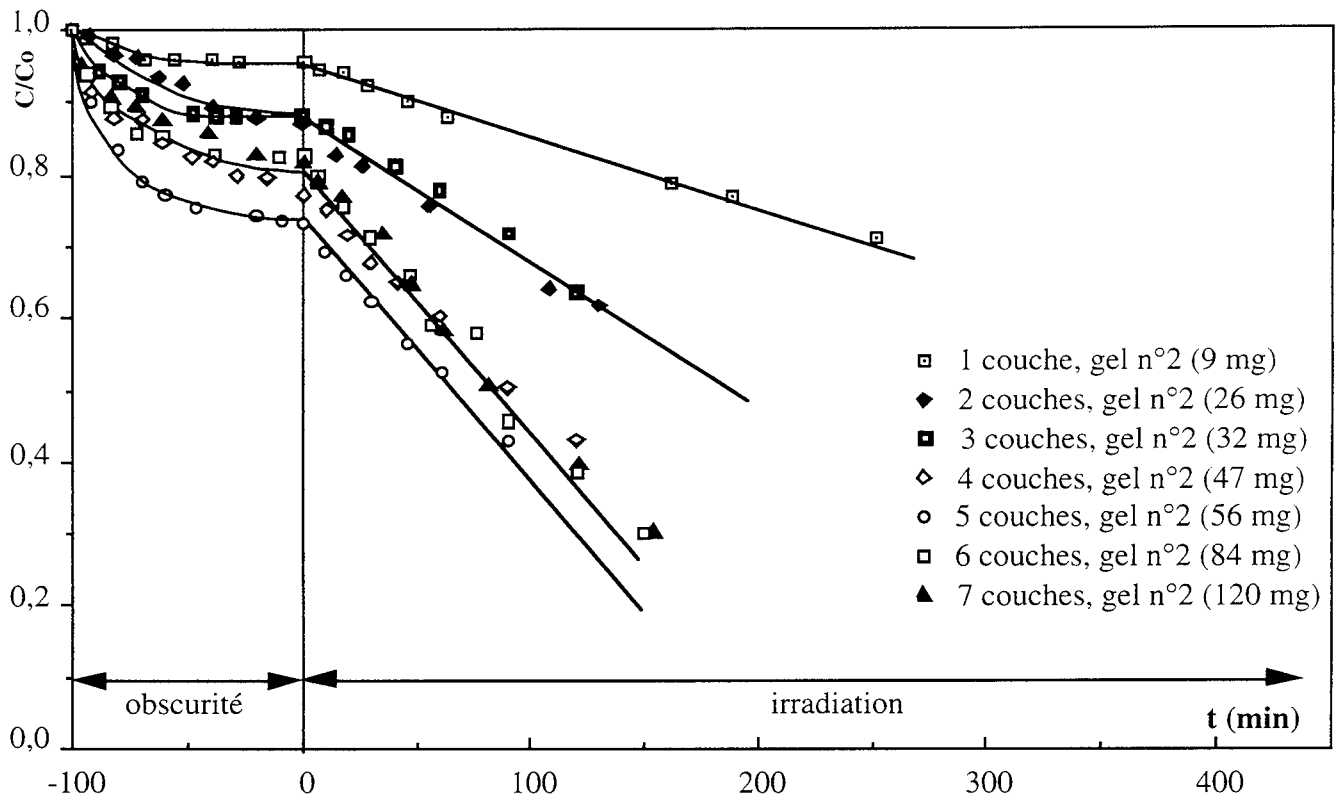


Fig. IV.37 : Évolution de la concentration d'acide salicylique sur des catalyseurs supportés de gel n°2

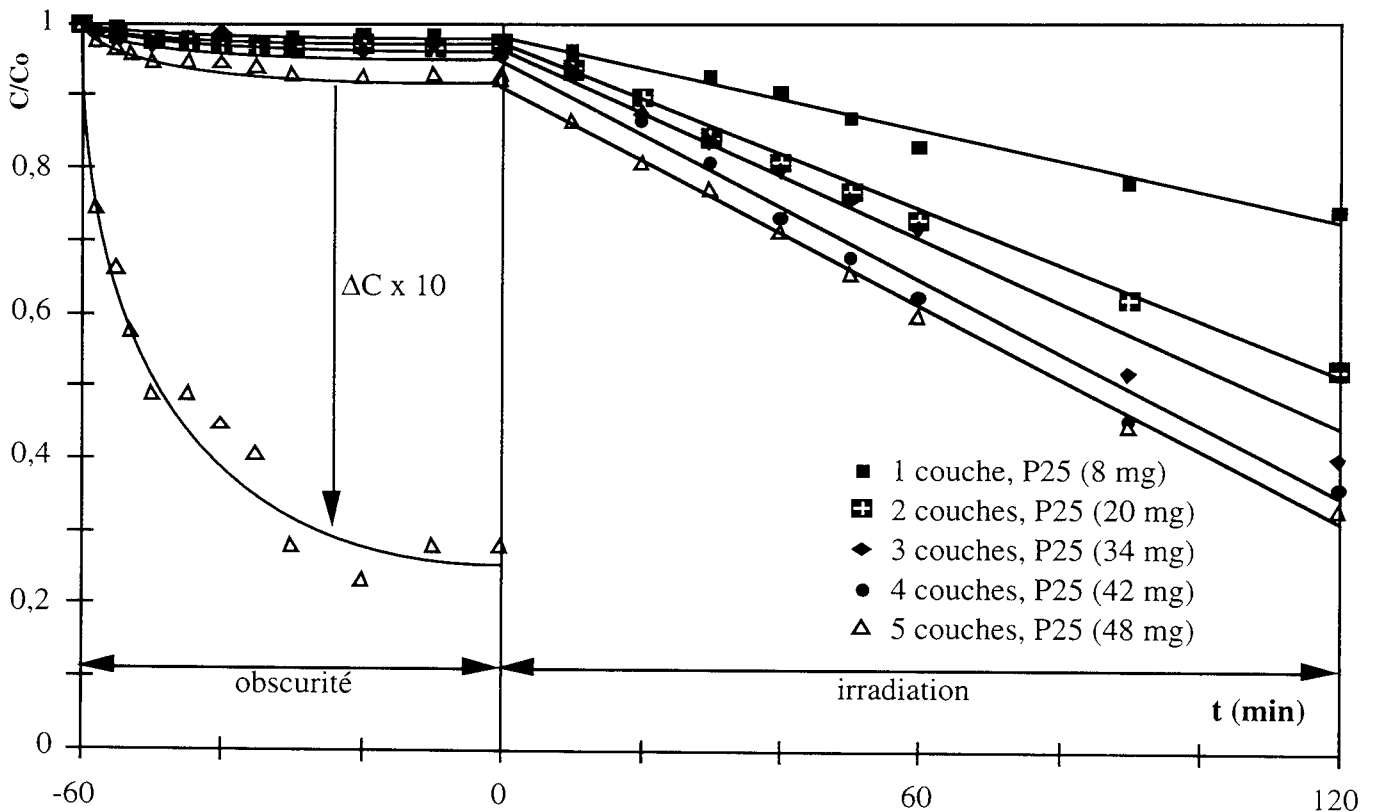


Fig. IV.39 : Évolution de la concentration d'acide salicylique sur des dépôts de Degussa P25

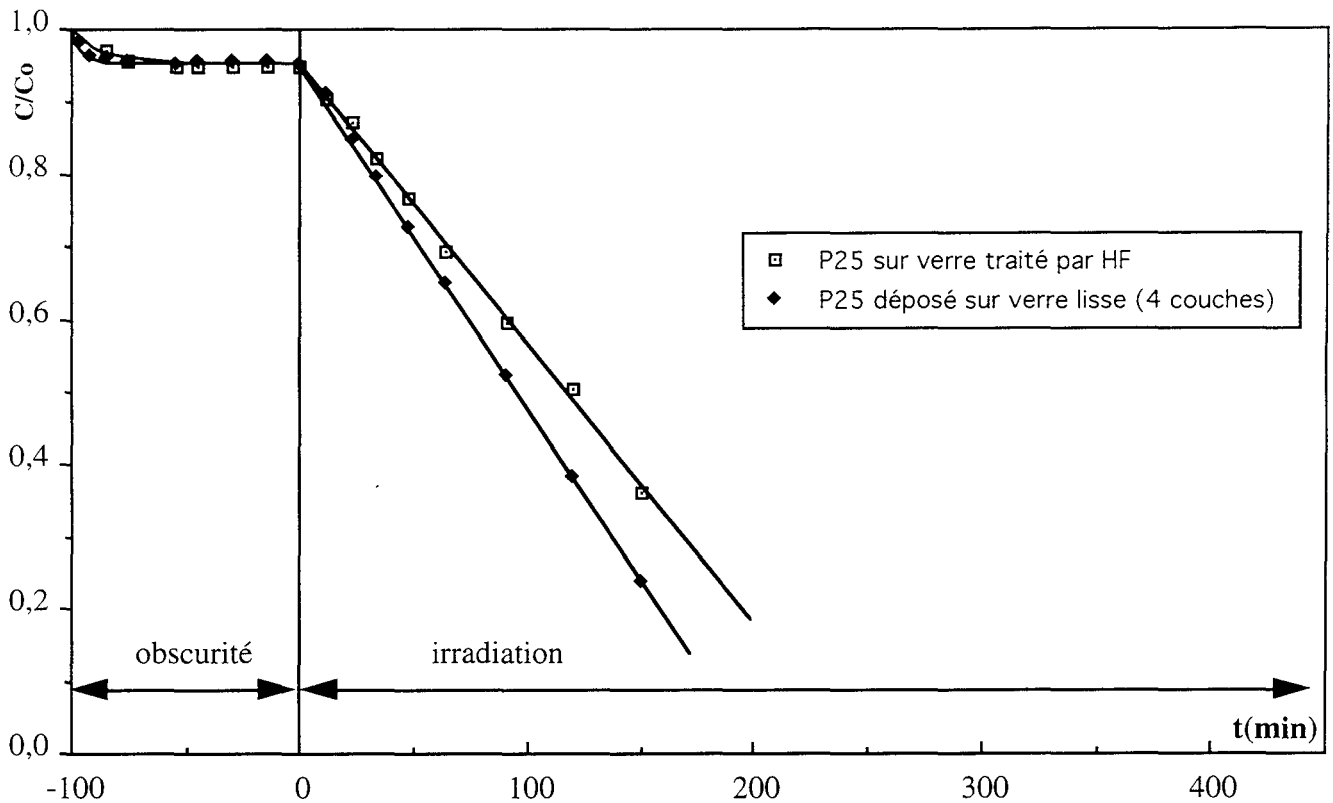


Fig. IV.39 : Évolution de la concentration en acide salicylique sur du P25 déposé sur du verre brut (42 mg déposé en 4 couches) ou prétraité par HF (42 mg déposés en 1 couche).

La fig. IV.39 montre l'évolution de la concentration en acide salicylique des catalyseurs réalisés à partir de Degussa P25 déposé sur verre lisse (4 couches) ou sur verre prétraité par HF et NaOH (1 couche). La masse de TiO_2 déposée est identique.

On observe dans tous les cas une variation linéaire de la concentration au cours du temps. La cinétique de photodégradation est d'ordre 0 par rapport à l'acide salicylique.

Pendant les manipulations d'adsorption, la concentration en acide salicylique paraît toujours décroître de façon exponentielle. La cinétique d'adsorption doit donc pouvoir être décrite par une loi d'ordre 1 du type :

$$Q = Q_e (1 - e^{-k_{\text{ads}} t})$$

$$r_{0_{\text{ads}}} = - \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{t=0} = k_{\text{ads}} \cdot Q_e$$

Q , Q_e quantités adsorbées respectivement au temps t , à l'équilibre (mmol)

k_{ads} constante d'adsorption apparente (min^{-1})

$r_{0_{\text{ads}}}$ vitesse initiale d'adsorption ($\text{mmol} \cdot \text{min}^{-1}$)

En traçant les courbes $\ln\left(\frac{Q_e - Q}{Q_e}\right)$ vs t , on obtient des droites de pente $-k_{ads}$ avec un coefficient de régression supérieur à 0,96 ce qui nous permet d'admettre la validité de notre modèle cinétique (cf. fig. IV.40 à IV.42 en annexe 6).

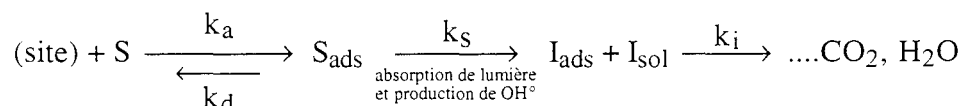
Les valeurs de Q_e , k_{ads} , r_{0ads} , et de la vitesse initiale de photodégradation r_0 sont données dans les tableaux n° IV.8 à IV.12, en annexe 7, pour les différents groupes de catalyseurs supportés, et en fonction du nombre de couches de dépôt catalytique. Les résultats relatifs aux dépôts de Degussa P25 ont été obtenus en collaboration avec S.M. Ould Mame (58)

Les constantes de vitesse sont les constantes apparentes mesurées, ce qui ne pose pas de problème de comparaison entre les catalyseurs puisque toutes les manipulations sont effectuées dans les mêmes conditions. La cinétique d'adsorption n'a pas été suivie pour les dépôts de P25 non calcinés et nous ne disposons que des valeurs à l'équilibre pour ces catalyseurs supportés.

Les valeurs des quantités adsorbées à l'équilibre et des vitesses de photodégradation rapportées à la masse de catalyseur déposée, soit Q_{esp} et r_{0sp} , sont présentées dans les tableaux n° IV.13 à IV.17 en annexe 7 pour les différents types de catalyseurs supportés.

2) Interprétation de l'ordre des réactions de photocatalyse

On peut représenter les réactions de photocatalyse hétérogène par le schéma réactionnel suivant. (10).



S : substrat (polluant), S_{ads} : substrat adsorbé sur le catalyseur

site : site oxydant libre pouvant adsorber S

k_a , k_d : constantes de vitesse des processus d'adsorption et de désorption (respectivement en $\text{l.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$ et min^{-1})

k_s : somme des constantes de vitesses de formation des différents intermédiaires (en min^{-1}), cette constante inclus la formation des radicaux OH° par excitation lumineuse du catalyseur. En effet, si l'attaque du polluant par OH° n'est pas le processus prépondérant de disparition de ces radicaux, la réaction est d'ordre 0 par rapport à $[\text{OH}^\circ]$.

k_i : somme des constantes de vitesses de disparition des différents intermédiaires (en min^{-1}).

I : intermédiaires de dégradation de S, I_{ads} : intermédiaires adsorbés sur le catalyseur., I_{sol} : intermédiaires désorbés en solution

On fait les hypothèses suivantes, qui sont celles du modèle de Langmuir-Hinshelwood :

la surface a un nombre fini de sites d'adsorption

chaque site adsorbe seulement une molécule

la surface est recouverte au maximum par une monocouche

la réaction d'adsorption est à l'équilibre

la surface est énergiquement homogène

il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées

On peut alors écrire :

$$N_{\text{tot}} = N_{\text{sl}} + N_{\text{s-S}} + N_{\text{s-I}} \implies 1 = \theta^* + \theta_S + \theta_I$$

N_{tot} : nombre total de sites, N_{sl} nombre de sites libres, $N_{\text{s-S}}$ nombre de sites occupés par S, et $N_{\text{s-I}}$ nombre de sites occupés par I (en mol / g de catalyseur)

θ^* taux de sites inoccupés, θ_S taux de recouvrement du catalyseur en S, θ_I taux de recouvrement du catalyseur en S

La vitesse de formation des produits (en $\text{mol}.\text{min}^{-1}$) est alors:

$$r = k_s W N_{\text{tot}} \theta_S$$

où W est la charge en catalyseur (en g)

On a de plus (approximation de l'état quasi-stationnaire sur S adsorbé) :

$$\begin{aligned} W N_{\text{tot}} \frac{d\theta_S}{dt} = 0 &= W N_{\text{tot}} (k_a \theta^*[S] - k_d \theta_S - k_s \theta_S) \\ &= W N_{\text{tot}} (k_a (1 - \theta_S - \theta_I)[S] - (k_d + k_s)\theta_S) \end{aligned}$$

où [S] est la concentration de S en solution (en mol.l⁻¹)

$$V_r W N_{\text{tot}} \frac{d\theta_I}{dt} = 0 = W N_{\text{tot}} (k_s \cdot \theta_S - k_i \cdot \theta_I) \quad \Rightarrow \quad \theta_I = \frac{k_s}{k_i} \cdot \theta_S$$

On néglige ici l'équilibre d'adsorption-désorption des intermédiaires, car on considère le cas où ils ne sont pas stables et pas détectables en solution.

D'où :

$$\theta_S = \frac{K_s[S]}{1 + \alpha K_s[S]} \quad \text{avec } \alpha = \frac{k_s + k_i}{k_i} \quad \text{et } K_s = \frac{k_a}{k_d + k_s}$$

Et donc :

$$r = W N_{\text{tot}} \frac{k_s K_s [S]}{1 + \alpha K_s [S]}$$

Dans les réactions de photocatalyse hétérogène, la vitesse peut donc être mise sous la forme générique :

$$r(C) = k \cdot \frac{K[S]}{1 + K[S]} \quad (a)$$

où [S] est la concentration du polluant en solution, k une constante de vitesse apparente (en mol.min⁻¹) et K une constante d'équilibre d'adsorption apparente (en l.mol⁻¹).

Cette expression a une validité générale : Okamoto ainsi que Turchi et Ollis font état de lois cinétiques de ce type, qu'ils ont observé, avec des variations mineures, pour la photodégradation de nombreux composés organiques sur du TiO₂ illuminé, ceci quel que soit le mécanisme réactionnel (réactions entre espèces adsorbées ou en solution).

Les hypothèses de Langmuir - Hinshelwood ne sont pas toutes remplies mais l'équation (a) décrit bien les courbes expérimentales obtenues pour un grand nombre de composés organiques. K et k sont des constantes apparentes prenant en compte l'effet de divers facteurs tels que :

- l'intensité lumineuse absorbée sur la photodégradation
- le pH (influence sur l'adsorption et la photodégradation)
- la présence de substances adsorbées (ions, molécules d'eau ou d'oxygène, intermédiaires de dégradation...) en compétition avec S pour l'adsorption
- la concentration en oxygène dans l'eau (influe sur la photodégradation)

L'expression (a) ci-dessus suggère pour la réaction de dégradation un ordre un lorsque le polluant s'adsorbe mal ($KC \ll 1$), et un ordre zéro lorsqu'il s'adsorbe fortement ($KC \gg 1$), ce qui est bien cohérent avec les observations effectuées :

phénol : adsorption faible \Rightarrow cinétique de photodégradation d'ordre un

acide salicylique : adsorption forte \Rightarrow cinétique de photodégradation d'ordre zéro

3) Comparaison entre le réacteur à lit fixe et le réacteur à lit en suspension (réacteur "slurry")

A titre indicatif, nous pouvons comparer les résultats obtenus avec notre dispositif expérimental à lit fixe (cf. ch.II., annexe 1, fig. II.19), avec une manipulation effectuée dans le réacteur "slurry" à recirculation décrit au chapitre I (cf. Ch. I.4.1., fig. I.6), avec les conditions expérimentales suivantes :

solution : 800 ml d'acide salicylique à 10 mg.l^{-1} ($0,072 \text{ mmol.l}^{-1}$)

débit de recirculation : 400 ml.min^{-1}

volume du réacteur : 300 ml d'où un temps de séjour $\tau_0 = 0,75 \text{ min}$

volume du ballon de prélèvement : 500 ml, d'où un temps de séjour $\tau_1 = 1,25 \text{ min}$

Concentration en catalyseur (TiO_2 Degussa P25) : $0,6 \text{ g.l}^{-1}$

Dans ces conditions, la vitesse apparente de dégradation de l'acide salicylique est de :

$$r_{\text{deg}} = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ mmol.min}^{-1} \text{ (réaction d'ordre 0)}$$

Il est difficile de reproduire les mêmes conditions d'irradiation avec une suspension de TiO_2 et avec un réacteur à lit fixe.

Avec le réacteur à lit fixe, l'irradiation provient d'un tube UV de 60 cm de long, émettant à 365 nm avec une puissance de 18 W. Le réacteur est placé de telle sorte que la plaque de catalyseur supporté soit directement irradiée. (cf. ch II, annexe 1, fig. II.19). Nous avons effectué précédemment une estimation de l'intensité lumineuse envoyée sur les plaques de catalyseur supporté (cf. IV.2.2.6), et trouve une intensité incidente de : $I_0 = 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ E.s}^{-1}$

En moyenne, les mesures effectuées en IV.1 montraient que 50% de cette intensité était absorbée, d'où :

$$I_a = 0,5 I_0 = 3,45 \cdot 10^{-7} \text{ E.s}^{-1}$$

Avec le réacteur "slurry" utilisé pour les suspensions, on dispose de 6 lampes du même type (3 watts lumineux chacune). Nous pouvons également effectuer une estimation de l'intensité lumineuse envoyée sur le réacteur, qui est un tube de 2,5 cm de diamètre placé au centre d'un arrangement hexagonal de 6 lampes (cf. fig. IV.43). On considère que ces lampes émettent avec une symétrie cylindrique et qu'on a pas de perte lumineuse aux extrémités.

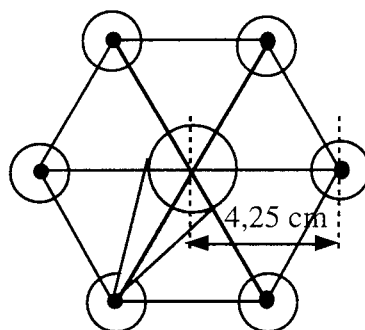


Fig. IV.43 : répartition de l'intensité lumineuse dans un réacteur "slurry"

L'intensité lumineuse totale émise par une lampe est de :

$$I_{0\text{tot}} = 9,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1} \text{ (cf. IV.2.2.)}$$

La fraction f de cette intensité captée par le tube central, de 2,5 cm de diamètre, et dont l'axe se situe à 4,25 cm de celui de la lampe, est donnée en première approximation par :

$$f = (2,5 / 2\pi \times 4,25) = 0,094$$

On peut donc estimer qu'au total, on envoie sur le tube l'intensité :

$$I_0 = 6 \times f \times I_{0\text{tot}} = 5,14 \cdot 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}$$

On considère que la suspension réfléchit, comme les dépôts, environ 15% de la lumière incidente, mais que toute l'intensité qui pénètre dans le réacteur est absorbée. La transmission est nulle et le pourcentage d'absorption est donc de 85%. On a donc une intensité absorbée I_a :

$$I_a = 0,85 I_0 = 4,37 \cdot 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}$$

Pour envisager une comparaison entre les deux réacteurs, il faut également apporter également une correction due à l'hydrodynamique des deux systèmes (cf. annexe 5).

Comme pour les catalyseurs supportés, la réaction est ici d'ordre 0. On apporte donc la correction suivante :

$$r_{\text{réelle}} = r_{0\text{mesurée}} \times (\tau_0 + \tau_1) / \tau_0$$

τ_0 , τ_1 respectivement temps de séjour dans le réacteur et dans le mélangeur.

Dans le réacteur à lit fixe, on a $\tau_0 = \tau_1 = 0,77 \text{ min}$: le facteur correctif vaut donc 2.

Dans le réacteur slurry, on est obligé de considérer que tout le volume du réacteur est irradié. Ce n'est sans doute pas le cas, car l'absorption doit principalement avoir lieu dans une faible épaisseur de suspension au voisinage des parois. On doit également admettre que les réactions de dégradation ne se poursuivent pas en phase "obscur", dans la suspension non irradiée.

Dans ces conditions, le débit étant de $400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$:

le temps de séjour dans le réacteur est : $\tau_0 = 300/400 = 0,75 \text{ min}$

le temps de séjour dans le réservoir est $\tau_1 = 500/400 = 1,25 \text{ min}$:

le facteur correctif vaut donc : $(\tau_0 + \tau_1)/\tau_0 = 2,7$

Etant donné le faible coût du catalyseur, il n'est pas utile, dans une comparaison entre deux réacteurs, de rapporter la vitesse à la masse de catalyseur, Le coût principal provenant des lampes, il convient plutôt de comparer les vitesses globales atteintes, et surtout les rendements quantiques correspondants.

Le tableau IV.18 présente les valeurs (corrigées du rapport $(\tau_0 + \tau_1)/\tau_0$, des vitesses de dégradation obtenues pour le Degussa P25 en suspension et immobilisé sur un support, ainsi que les rendements quantiques, calculés à partir de ces vitesses et des intensités lumineuses absorbées que nous avons estimées

Pour le TiO_2 immobilisé, nous avons pris une valeur de la vitesse correspondant à la moyenne des valeurs obtenues pour les différents catalyseurs supportés.

Catalyseur	$r_{0\text{deg}} \text{ corrigée (mmol} \cdot \text{min}^{-1})$	rendement quantique $\phi = \frac{r_{0\text{deg}} \text{ corrigée}}{I_a}$
P25 supporté	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$
P25 en suspension	$5,83 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV.18 : comparaison des vitesses globales et du rendement quantique obtenus avec du TiO_2 supporté et du TiO_2 en suspension

La vitesse globale atteinte avec le catalyseur supporté est environ 4,5 fois plus petite que celle obtenue avec le catalyseur en suspension. Ceci est probablement dû au fait que la suspension offre une aire de contact catalyseur-solution très grande dans un volume réduit.

Par ailleurs, il est surprenant de constater que le rendement quantique, bien que du même ordre de grandeur, est supérieur pour le TiO_2 déposé. Nous avons sans doute sous-estimé la part de lumière rétrodiffusée par la suspension, qui doit être supérieure à 15%.

Il faut de plus noter que le réacteur "slurry" n'a pas été conçu pour une utilisation optimale de la lumière, et que l'irradiation dans le tube ne doit pas être homogène, mais au contraire confinée dans une faible épaisseur au voisinage de la paroi.

IV.3. EVALUATION DE L'EFFICACITE CATALYTIQUE DES DÉPÔTS.

Les expériences d'adsorption et de dégradation catalytique de l'acide salicylique nous permettent d'étudier le comportement des catalyseurs supportés de dioxyde de titane suivant la nature du dépôt catalytique et la masse de catalyseur déposée, et ceci dans des conditions identiques de concentration initiale en polluant, d'irradiation lumineuse, et de régime hydrodynamique du réacteur. L'exploitation de ces résultats, complétée par les mesures d'adsorption de la lumière, nous fournit des critères permettant de définir et de comparer l'activité des sites catalytiques des différents dépôts.

IV.3.1 Evolution de la vitesse de dégradation catalytique avec la masse de catalyseur déposée.

Les résultats donnés en annexe 7 dans les tableaux IV.8 à IV.12 nous ont permis de tracer les courbes d'évolution de la vitesse de photodégradation de l'acide salicylique en fonction de la masse de catalyseur déposée.

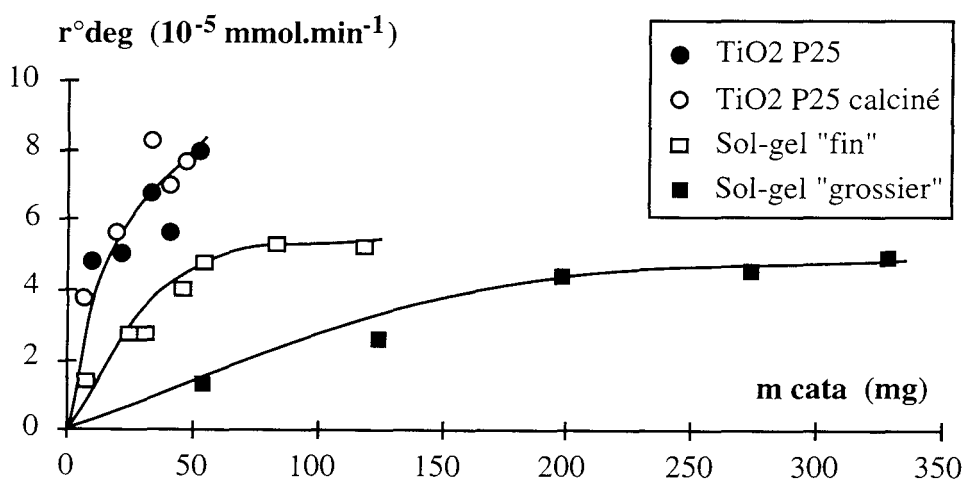


Fig. IV.44 : évolution de la vitesse de dégradation catalytique en fonction de la masse de catalyseur déposée.

Les masses de catalyseur déposées varient de 10 mg à 350 mg par plaque, ce qui représente une gamme d'épaisseur de dépôt allant de quelques centaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres.

La figure IV.44 appelle plusieurs remarques.

1. On constate que les dépôts de TiO_2 commercial Degussa P25 sont de deux à trois fois plus efficaces que les dépôts sol-gel.
2. pour les dépôts sol-gel les plus épais, il semble que la vitesse atteigne un palier

Les différences entre les catalyseurs et les limitations constatées sur la vitesse peuvent avoir plusieurs origines :

- une différence d'activité des sites catalytiques.
- des problèmes d'accessibilité de certaines parties des dépôts à l'adsorption
- un phénomène de saturation par absorption totale de l'irradiation lumineuse
- des limitations diffusionnelles (transfert de masse interne)

Dans la suite de ce chapitre nous étudierons ces différents points pour essayer d'expliquer les différences d'activité catalytique constatées.

IV.3.2. Accessibilité des dépôts

1) Accessibilité à la lumière

Nous avons déjà étudié l'évolution de l'absorption lumineuse en fonction de la masse de catalyseur déposée au paragraphe IV.1.3., et constaté que, même pour les dépôts les plus épais, on n'était jamais dans des conditions d'absorption totale de la lumière et que les dépôts étaient irradiés dans toute leur épaisseur. Les limitations constatées sur la vitesse ne proviennent donc pas de ce phénomène.

2) Accessibilité au polluant

Nous avons tracé, pour les différents catalyseurs supportés, l'évolution de la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre, en fonction de la masse de catalyseur déposée (cf. figure IV.45).

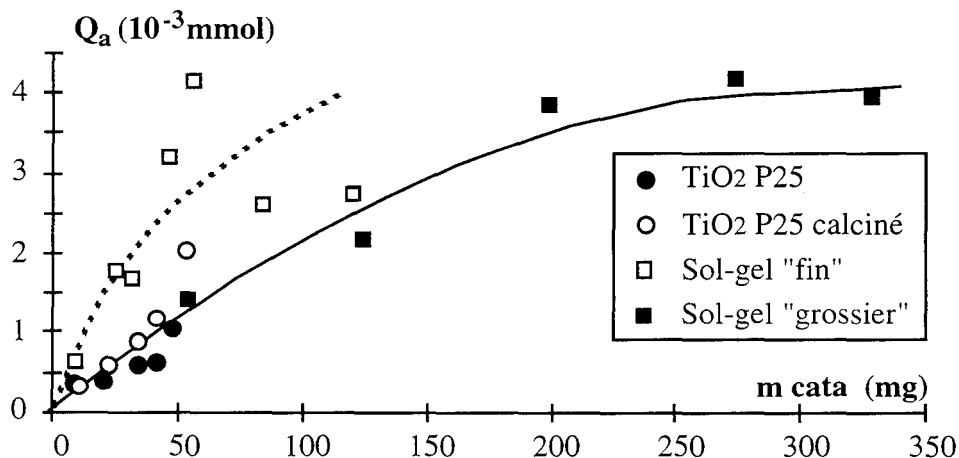


Figure IV.45 : évolution de la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse de catalyseur déposée.

Il est important de noter que les quantités adsorbées portées sur les courbes sont des valeurs à l'équilibre, et qu'un éventuel ralentissement du processus d'adsorption par les contraintes diffusionnelles n'a pas de conséquence sur l'équilibre final.

L'accessibilité des sites par le polluant pour de faibles masses de catalyseur déposées ne pose pas de problème, et les quantités adsorbées dans ce domaine dépendent surtout des aires spécifiques et de la nature des sites.

Nous avons mesuré une aire BET de $130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le gel n°1, alors que celle du Degussa P25 est de environ $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Or on constate qu'aux faibles masses déposées, la quantité adsorbée est presque la même sur les deux dépôts. Ce résultat peut avoir deux explications.

Tout d'abord, la mesure de l'aire spécifique est faite par adsorption de l'azote, et il se peut que des pores accessibles par ces petites molécules en phase gazeuse ne le soient pas par des molécules plus grosses, telle que les molécules d'acide salicylique, en phase liquide.

De plus, les caractéristiques des sites des dépôts sol-gel, en particulier pour le gel n°1, ne sont peut-être pas identiques à celles des sites du Degussa P25, ainsi que le laissent déjà supposer les mesures d'absorption de la lumière (cf. IV.1.3.). En particulier, la capacité de ces sites à absorber les molécules est peut-être moindre.

En revanche, le gel n°2 semble capable d'adsorber de grandes quantités de polluant. Ceci provient sans doute d'une meilleure configuration des pores du dépôt donnant lieu à une forte aire spécifique. Certains auteurs rapportent en effet que des aires spécifiques considérables peuvent être atteintes avec des dépôts sol-gel, en particulier les aérogels (48) (49) (50) (51).

La figure IV.45 nous montre également, pour des masses de catalyseurs déposées plus élevées, dans quelle mesure les molécules de polluant peuvent parvenir jusqu'aux sites catalytiques.

On constate que pour les dépôts de Degussa P25, l'évolution de Q_a est relativement linéaire, ce qui indiquerait que l'ensemble du dépôt peut être atteint par le polluant, y compris lorsqu'on a des épaisseurs importantes.

La courbe relative au sol-gel "fin" est difficilement exploitable. En effet, il faut noter que la mesure de Q_a repose sur de faibles variations de la concentration de polluant en solution, si bien que les résultats sont sujets à des erreurs expérimentales parfois importantes.

En revanche, on constate, pour le sol-gel "gros", qu'on atteint une saturation de l'adsorption pour les dépôts les plus épais, où les couches inférieures sont sans doute inaccessibles. Ceci peut expliquer en partie les limitations de la vitesse observées sur la courbe de la figure IV.44, donnant la vitesse de dégradation en fonction de la masse de sol-gel déposée.

IV.3.3. Limitations par le transfert de masse interne

Nous avons montré au paragraphe IV.2.2.3) que le transport de masse externe, du sein de la solution vers le catalyseur (cf. Fig. IV.33, étapes 1 et 7), n'était pas un phénomène limitant dans nos conditions d'expérience.

Une autre cause possible de limitation de la vitesse de dégradation catalytique est la limitation par les phénomènes de transport interne du polluant à l'intérieur du dépôt (cf. Fig. IV.33, étapes 2 et 6), qui gouvernent les étapes d'adsorption et de désorption (fig. IV.33, étapes 3 et 5).

Nous pouvons proposer deux interprétations différentes des phénomènes de transfert de masse interne, suivant que l'on considère un modèle de catalyseur comportant un seul type de sites catalytiques, également actifs pour l'adsorption et la photodégradation, ou bien un modèle de catalyseur comportant deux types de sites.

1) Interprétation du transfert de masse par un modèle à un site

a) principe

On considère que tous les sites du catalyseurs sont identiques, et que tout site pouvant adsorber une molécule de polluant est également actif pour la photodégradation. La vitesse d'adsorption peut donc influencer directement sur la vitesse de dégradation catalytique

b) Comparaison des vitesses d'adsorption et de photodégradation

La comparaison des vitesses initiales d'adsorption et de photodégradation (les vitesses des processus 3 et 4 de la figure IV.33), permet donc, dans notre cas, d'évaluer le rôle du transfert de masse interne, c'est à dire le transport du polluant à l'intérieur du dépôt catalytique et dans les pores des grains eux-mêmes. Remarquons que la détermination de la vitesse d'adsorption, qui repose sur de faibles variations de concentrations, est délicate. Sur les dépôts de P25, cette vitesse est élevée : l'équilibre d'adsorption est atteint rapidement et on dispose donc de peu de points pour calculer r_{0ads} . La présente discussion sur le transfert de masse nécessite toutefois de considérer ces résultats.

Comme l'étape initiale des réactions de photodégradation a lieu entre espèces adsorbées, on a toujours : $r_{0ads} \geq r_{0deg}$.

Si le transport interne est limitant :

$$r_{0ads} = r_{0deg}$$

si l'étape chimique est limitante :

$$r_{0ads} \gg r_{0deg}$$

Le tableau n° IV.19 en annexe 7, donne le rapport r_{0deg}/r_{0ads} pour les différents catalyseurs, en fonction du nombre de couches de dépôt. Le transfert de masse a d'autant plus d'influence que ce nombre est voisin de l'unité.

Du fait de l'imprécision sur la détermination des vitesses d'adsorption (qui font intervenir de faibles variations de concentration), les rapports présentés sont calculés sur la moyenne des mesures effectuées pour un type de dépôt donné. Suivant la nature du dépôt, on a donc les valeurs suivantes, regroupées dans le tableau IV.20.

Nature du dépôt	r_{0deg}/r_{0ads}	transfert de masse interne
Degussa P25 sur verre lisse	0,6	presque limitant
Degussa P25 sur verre traité	0,7	presque limitant
Gel n°1	0,2	pas limitant
Gel n°2	0,4	partiellement limitant

Tableau IV.20 : Effet du transfert de masse interne sur la dégradation catalytique

On voit que le transfert de masse est le plus limitant dans le cas des dépôts de P25, et surtout pour celui réalisé avec un support de verre traité par HF. Le gel n°2 se trouve dans un cas intermédiaire. Enfin, le gel n°1, le transfert de masse n'a pas d'influence, probablement parce que c'est le type de dépôt pour lequel le taux de recouvrement du support est le plus faible.

c) Relations entre morphologie des dépôts et limitations de la vitesse.

On peut essayer d'expliquer les différentes limitations constatées sur les catalyseurs en rappelant les résultats de l'étude de la morphologie des dépôts (cf. Ch III.2).

Dans le cas du dépôt sol-gel "grossier"

On n'aurait *pas de limitation par le transfert interne*, car les couches supérieures du dépôt sont constituées de gros agrégats très espacés, comme le montrent les observations au microscope et au profilomètre effectuées au chapitre III. Entre ces agrégats, la diffusion peut se faire sans problème (les agrégats sont accessibles latéralement).

En revanche, *les couches inférieures du dépôt seraient inaccessibles* au polluant, probablement parce qu'elles ont subi un frittage qui les rend de plus en plus compactes au fur et à mesure des calcinations successives, d'où une limite de la vitesse de dégradation atteinte pour les dépôts les plus épais.

Cette interprétation est illustrée de façon schématique et exagérée dans la figure IV.46

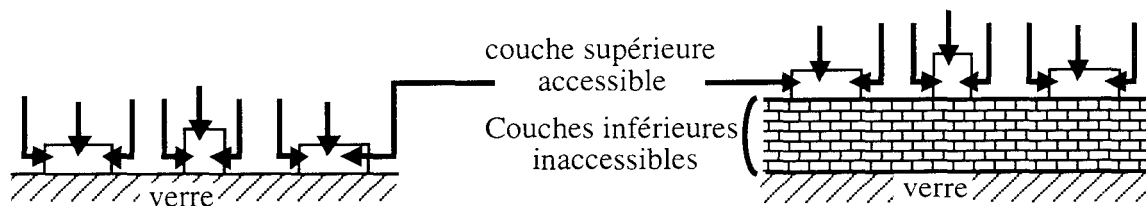


Fig. IV.46. : morphologie des dépôts de sol-gel "grosier"

Dans le cas du dépôt de Degussa P25 (cf. Fig. IV.47)

La structure des couches est beaucoup moins compacte et n'est que très peu affectée par les calcinations successives. Le polluant peut pénétrer dans toute l'épaisseur et *l'ensemble du dépôt est donc accessible*.

En revanche, nous avons constaté, en les observant au microscope et au profilomètre, que les agrégats de TiO_2 sont assez rapprochés (taux de recouvrement important du support). Dans ce type de dépôt, la diffusion interne est possible, mais lente. *Le processus de transport interne limite donc le processus chimique de dégradation catalytique.*

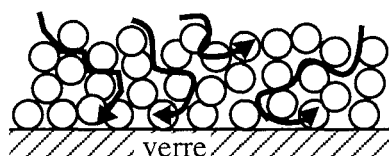


Fig. IV.47. Morphologie des dépôts de Degussa P25.

Le cas du sol-gel n°2 est sans doute un cas intermédiaire :

Etant donné l'incohérence des mesures de quantité adsorbée sur ce catalyseur (pour les dépôts épais), *nous ne pouvons rien conclure sur l'accessibilité des dépôts épais de sol-gel n°2*.

La morphologie se rapproche un peu de celle du Degussa P25, mais il semble présenter une configuration de pores plus favorable à l'adsorption (cf. fig. IV.45, Q_a vs m). *Le transfert de masse interne a par ailleurs été estimé moins limitant dans ce type de dépôt que dans le Degussa P25.*

d) Évaluation de la vitesse maximale de dégradation catalytique.

La comparaison des vitesses d'adsorption et de dégradation nous a permis de déterminer si le transfert de masse interne limitait ou non la vitesse de dégradation. Nous pouvons alors définir une vitesse $r_{deg\max}$ qui serait la *vitesse de dégradation maximale observée en l'absence de limitation par le transfert de masse interne.*

Deux cas limites peuvent être envisagés suivant que le processus limitant est la chimie ou le transport interne :

Cas d'un processus limitant chimique : la concentration en polluant est alors la même en solution et dans les agrégats du dépôt catalytique (concentration C), car le transfert de masse est rapide. La vitesse initiale de dégradation est alors notée $r_{0deg\max}$, vitesse maximale de dégradation obtenue en l'absence de limitations physiques, et s'exprime par :

$$r_{0deg\max} = k_{deg} Q_{\max} \frac{KC}{1 + KC} = k_{deg} Q_e$$

Cas d'un processus de transfert de masse interne limitant : ce cas correspond à une quantité adsorbée nulle dans l'agrégat à cause d'un transfert de masse infiniment long. On a alors une vitesse initiale de dégradation r_{0deg} égale à la vitesse initiale d'adsorption (approximation de l'état quasi-stationnaire sur la quantité adsorbée) :

$$r_{0deg} = r_{0ads}$$

La loi cinétique d'adsorption est donnée par :

$$Q = Q_e (1 - e^{-k_{ads}t})$$

$$r_{0ads} = -\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{t=0} = k_{ads} \cdot Q_e$$

d'où :

$$r_{0deg} = r_{0ads} = k_{ads} Q_e = k_{ads} Q_{\max} \frac{KC}{1 + KC}$$

Le cas intermédiaire est celui d'une quantité de polluant Q adsorbée sur le catalyseur. Q est comprise entre 0 et Q_e , où Q est la quantité adsorbée normalement en équilibre avec la concentration de polluant C en solution.

Q est une quantité adsorbée en équilibre avec une concentration C_i concentration intermédiaire entre la concentration du polluant en solution et la concentration de polluant au sein des agrégats de catalyseur.

$$0 < Q < Q_e$$

\Downarrow \Downarrow
 en équilibre avec C_i en équilibre avec C

La vitesse initiale de dégradation s'écrit alors :

$$r_{0deg} = k_{deg} Q$$

La vitesse d'adsorption s'écrit :

$$r_{0ads} = k_{ads} (Q_e - Q)$$

Bilan sur le polluant adsorbé :

$$\frac{dQ}{dt} = k_{ads} (Q_e - Q) - k_{deg} Q$$

Bilan sur le polluant en solution :

$$V_{sol} \frac{dC}{dt} = -k_{ads} (Q_e - Q) \quad \text{où } V_{sol} \text{ est le volume réactionnel}$$

Si on fait l'approximation de l'état quasi-stationnaire pour la quantité adsorbée :

$$\frac{dQ}{dt} = 0 \Rightarrow Q = \frac{k_{ads}}{k_{ads} + k_{deg}} Q_e$$

On a alors :

$$r_{0deg} = k_{deg} Q = \frac{k_{deg} k_{ads}}{k_{ads} + k_{deg}} Q_e$$

d'où la relation :

$$\boxed{\frac{1}{r_{0deg}} = \frac{1}{r_{0deg\ max}} + \frac{1}{r_{0ads}}}$$

Cette relation nous permet d'évaluer la vitesse de dégradation maximale $r_{0deg\ max}$ atteinte en l'absence de limitation par le transfert de masse.

On peut ainsi définir un coefficient d'efficacité η qui caractérise l'influence du transfert de masse interne

$$\eta = \frac{r_{0deg}}{r_{0deg\ max}}$$

$\eta \rightarrow 0$: le transfert interne limitant, l'efficacité du dépôt est diminuée

$\eta \rightarrow 1$: le transfert interne n'intervient pas

Le tableau n° IV.19 en annexe 7 donne les valeurs de η pour tous les catalyseurs. En moyenne, on obtient les valeurs regroupées dans le tableau IV.21 selon la nature du dépôt

catalytique :

	P25 sur verre lisse	P25 sur verre traité	Gel n°1	Gel n°2
η	0,36	0,31	0,80	0,60
r_{0deg} (mmol.min ⁻¹)	$6,43 \cdot 10^{-5}$	$5,97 \cdot 10^{-5}$	$3,54 \cdot 10^{-5}$	$3,73 \cdot 10^{-5}$
$r_{0deg,max}$ (mmol.min ⁻¹)	$17,86 \cdot 10^{-5}$	$19,25 \cdot 10^{-5}$	$4,42 \cdot 10^{-5}$	$6,22 \cdot 10^{-5}$

Tableau IV.21: efficacité des dépôts vis à vis du transfert de masse interne

Le transfert de masse n'intervient presque pas pour les dépôts de sol-gel "grossier", et il est seulement partiellement limitant dans le cas du sol-gel "fin".

En revanche, il pénalise les dépôts de Degussa P25, surtout lorsque le support est du verre prétraité à l'acide fluorhydrique. La vitesse de dégradation observée sur ces catalyseurs, qui est déjà élevée, serait encore plus grande en l'absence de limitations diffusionnelles.

e) Limites du modèle à un site

Pour tous les catalyseurs supportés étudiés, nous avons observé un ordre zéro au cours du temps pour les réactions de photodégradation, et ceci pour des taux de conversion allant en moyenne jusqu'à 0,8.

Ceci implique que la constante d'adsorption est élevée et que le catalyseur est saturé en polluant pour une large gamme de concentrations en solution (cf. IV.2.3.2)).

Dans ce cas, un ordre zéro se conçoit bien lorsque le transport de masse n'est pas limitant : le catalyseur est saturé en polluant et on se trouve dans la zone B du schéma fig. IV.48, ($Q_{ads} = cste$, en équilibre avec C en solution, et donc $r_{ads} = cste$ car proportionnelle à Q_{ads}).

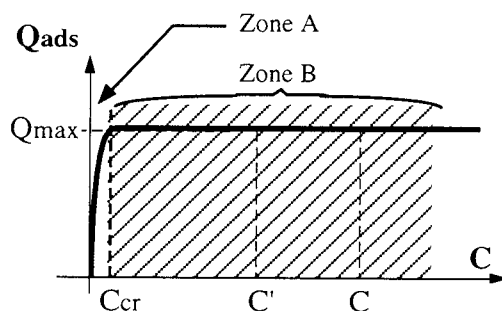


Fig. IV.48 : Isotherme d'adsorption avec saturation rapide

On peut également expliquer l'ordre zéro dans le cas où la concentration au voisinage des pores du catalyseur n'est pas la concentration en solution C mais une concentration intermédiaire C_i vérifiant $C_{cr} < C_i < C$. Q_{ads} est en équilibre avec $C_i < C$ et reste également constant pendant une grande partie de la dégradation catalytique.

Dans ce cas on ne peut parler de limitation par le transfert interne car on a toujours $r_{deg} = r_{max} = cste$ et donc $\eta = 1$, ce qui n'est pas le cas pour nos catalyseurs, où $r_{deg} < r_{max}$.

En tout état de cause, ces hypothèses reposent sur un état de saturation du catalyseur, ce qui est en désaccord avec l'isotherme d'adsorption de l'acide salicylique sur le Degussa P25 obtenue expérimentalement par S.M. Ould-Mame (57).

Cette isotherme indique clairement que pour la zone de concentration dans laquelle nous travaillons (concentrations initiales de $0,072 \text{ mmol.l}^{-1}$), on n'est pas dans des conditions de saturation du catalyseur.

De plus, dans notre modèle à un site, il est impossible de conclure à une limitation diffusionnelle alors qu'on observe un ordre zéro pour la vitesse de dégradation. En effet, une limitation par le transfert de masse (caractérisé par un facteur $\eta < 1$) implique que l'on se trouve toujours dans la zone A du schéma de la fig. IV.48, zone où la quantité adsorbée varie avec la concentration. On ne devrait alors plus observer un ordre zéro.

Or, pour les dépôts de Degussa P25, où le rapport η vaut environ 0,35 et où on est donc a priori en limitation diffusionnelle, on observe toujours un ordre zéro.

Ces incohérences (incompatibilité entre un ordre zéro et un état de non-saturation du catalyseur où la vitesse de dégradation r_{deg} est inférieure à la vitesse maximale $r_{deg,max}$) remettent en question le modèle à un site qui nous a permis de définir une efficacité des sites catalytiques et de comparer les différents catalyseurs.

Dans le paragraphe suivant, nous proposerons donc une interprétation reposant sur un modèle de catalyseur à deux sites.

2) Interprétation du transfert de masse par un modèle à deux sites.

L'ordre zéro de la réaction de photodégradation catalytique observée pour tous les catalyseurs peut s'expliquer par la coexistence, sur notre catalyseur, de deux types de sites. (cf. figure IV.49)

- des sites, très nombreux, actifs pour l'adsorption du polluant mais inactifs vis à vis de sa dégradation photocatalytique; ces sites seaturent assez lentement et donnent lieu à une isotherme I (K_I faible)

- des sites, beaucoup moins nombreux, actifs pour l'adsorption et la photodégradation du polluant, rapidement saturés, et donnant lieu à une isotherme II (K_{II} élevée)

Ainsi, l'isotherme apparente est la somme des isothermes I et II et même lorsqu'on est dans la zone non saturée de l'isotherme globale, on se trouve en fait dans une zone de saturation des sites actifs pour la photodégradation catalytique.

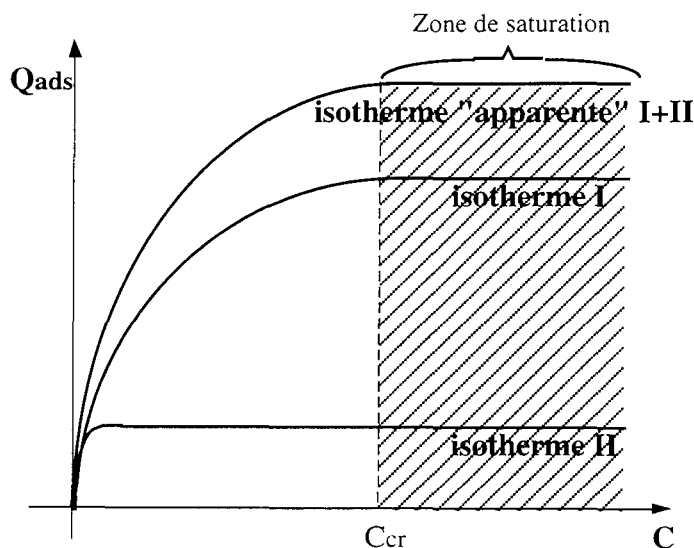


Fig. IV.49 : coexistence de deux types de sites sur le catalyseur

a) Adsorption du polluant sur un catalyseur à deux sites

Une telle représentation interprète un ordre zéro dans un large domaine de concentration où l'adsorption globale n'est pas à saturation. La raison en est que l'adsorption "efficace" sur les sites II est par contre toujours à saturation.

L'analyse du rôle du transfert de masse sur la cinétique est par contre plus délicate.

La disparition du polluant sur les sites actifs II doit nécessairement s'accompagner d'un flux de matière de la solution externe au dépôt vers l'intérieur du dépôt où la réaction prend place. Si l'on admet une vitesse constante due à un recouvrement constant et total, des sites II, le transfert de masse est pour sa part dû à un appauvrissement du recouvrement des sites I. Ces sites I jouent ainsi un rôle de "tampon" entre les sites II et la solution externe (cf. figure IV.50).

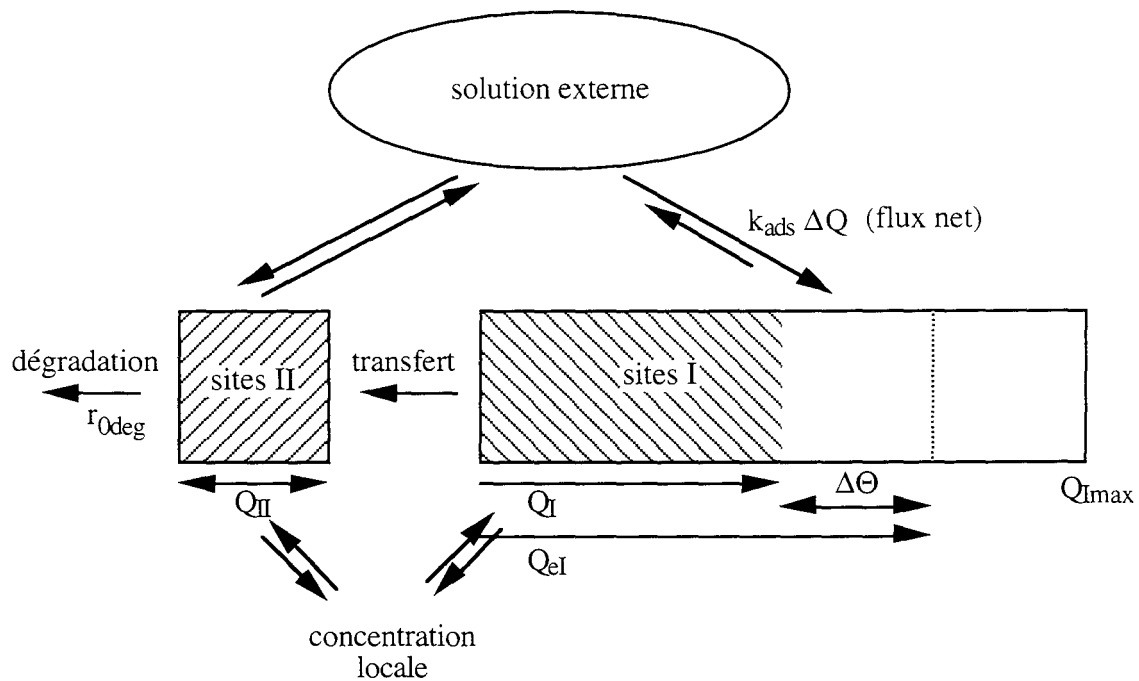


Fig. IV.50 : flux de matière entre la solution et les deux types de site

b) Expression des lois cinétiques

Le bilan cinétique peut s'écrire sur l'ensemble du dépôt :

$$\frac{dQ_{II}}{dt} = -r_{0deg} + r_{\text{transfert I} \rightarrow \text{II}}$$

$$\frac{dQ_I}{dt} = r_{\text{transfert I} \rightarrow \text{II}} + k_{ads}(Q_{eI} - Q_I)$$

Q_I : quantité adsorbée sur les sites I

Q_{II} : quantité adsorbée sur les sites II

Q_{eI} : quantité adsorbée à l'équilibre sur les sites I

soit :
$$\frac{dQ_I}{dt} = r_{\text{transfert I} \rightarrow \text{II}} + k_{ads} \Delta Q$$

Le terme $r_{\text{transfert I} \rightarrow \text{II}}$ représente le flux de matière des sites I vers les sites II. Ce flux s'effectue soit directement, en surface du catalyseur, soit par passage par la solution locale. Le second terme, $k_{ads} \Delta Q$ est la vitesse d'adsorption telle qu'elle a été observée plus haut (cf.IV.2.3.).

A l'équilibre quasi-stationnaire, les dérivées sont nulles , soit :

$$r_{0deg} = k_{ads} \Delta Q$$

La vitesse de disparition r_{0deg} , sur les sites II, a pour conséquence de maintenir un appauvrissement de $\Delta Q = r_{0deg}/k_{ads}$ de la quantité adsorbée sur les sites I, tel que le transfert de matière en provenance de la solution équivaut à r_{0deg} .

L'ordre zéro est observé tant que les sites I peuvent approvisionner les sites II avec un ΔQ constant, c'est à dire tant que $Q_e > \Delta Q_0$, où ΔQ_0 représente les gradient initial, à $t = 0$.

Le transfert de masse interne va ensuite limiter la vitesse de dégradation. A partir de cette valeur limite, qui correspond à une concentration C_{lim} en solution, la vitesse de dégradation va dépendre de la concentration en solution.

Remarquons que nous avons déjà observé ce type d'évolution de la vitesse de dégradation au cours du temps pour un dépôt de Degussa P25 épais (cf. fig. IV.36). Cependant, le domaine de variation non-linéaire de la concentration se situe dans les limites de détection de notre chromatographe, et nous ne pouvons garantir la validité des points obtenus dans cette zone.

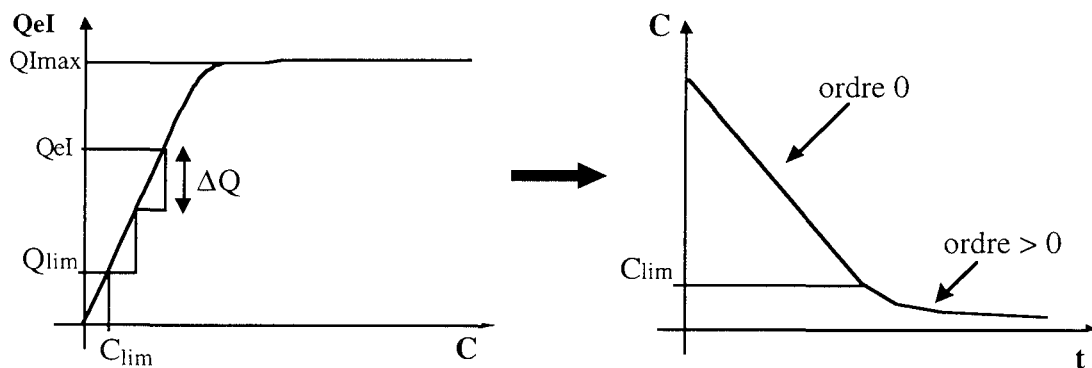


Fig. IV.51 : apparition d'un ordre supérieur à zéro pour la vitesse de dégradation

Le rapport $\chi = 1 - r_{0deg} / r_{0ads}$, (dont l'expression est identique à celle de l'efficacité η définie précédemment dans le modèle à un site), permet dans d'évaluer à partir de quelle quantité adsorbée Q_e (donc de quelle concentration en solution), le transfert de masse devient limitant.

En effet, on a : $r_{0ads} = k_{ads} (Q_e - Q)_{t=0} = k_{ads} Q_{e0}$ (cf. IV.2.3.)

$$r_{0deg} = k_{ads} \Delta Q_0$$

d'où : $\chi = 1 - r_{0deg}/r_{0ads} = 1 - \Delta Q_0 / Q_{e0}$

Si χ est voisin de 1 : ΔQ_0 est faible, et le transfert interne ne sera limitant que pour des valeurs élevées du taux de conversion de la réaction de photodégradation

Si χ est voisin de 0 : $\Delta Q_{initial}$ est élevé, et les limitations par le transfert interne interviennent à faible avancement.

Remarquons que si l'isotherme d'adsorption est linéaire, χ représente le taux de conversion limite χ_{lim} à partir duquel on observera un ordre supérieur à zéro.

Le calcul de χ (ou χ_{lim}) est particulièrement important si on désire détruire un polluant à l'état de traces, car on travaille alors dans des domaines de très faibles concentrations, où les limitations diffusionnelles sont alors susceptibles d'intervenir.

Nous avons calculé des valeurs moyennes de η (ou χ) au paragraphe IV. 3.3.1) pour les différents catalyseurs supportés; nous les rappelons dans le tableau IV.22, ainsi que les vitesses de dégradation correspondantes.

Nature du dépôt	r_{0deg} (mmol.min ⁻¹)	$\chi_{lim} = 1 - r_{0deg}/r_{0ads}$
Degussa P25 sur verre lisse	$6,43 \cdot 10^{-5}$	0,4
Degussa P25 sur verre traité	$5,97 \cdot 10^{-5}$	0,3
Gel n°1	$3,54 \cdot 10^{-5}$	0,8
Gel n°2	$3,73 \cdot 10^{-5}$	0,6

Tableau IV.22 : Effet du transfert de masse interne sur la dégradation catalytique

Si on considère un modèle de catalyseur à deux sites, on voit que le transfert de masse interne interviendra plus rapidement pour les dépôts de Degussa P25 que pour les dépôts sol-gel.

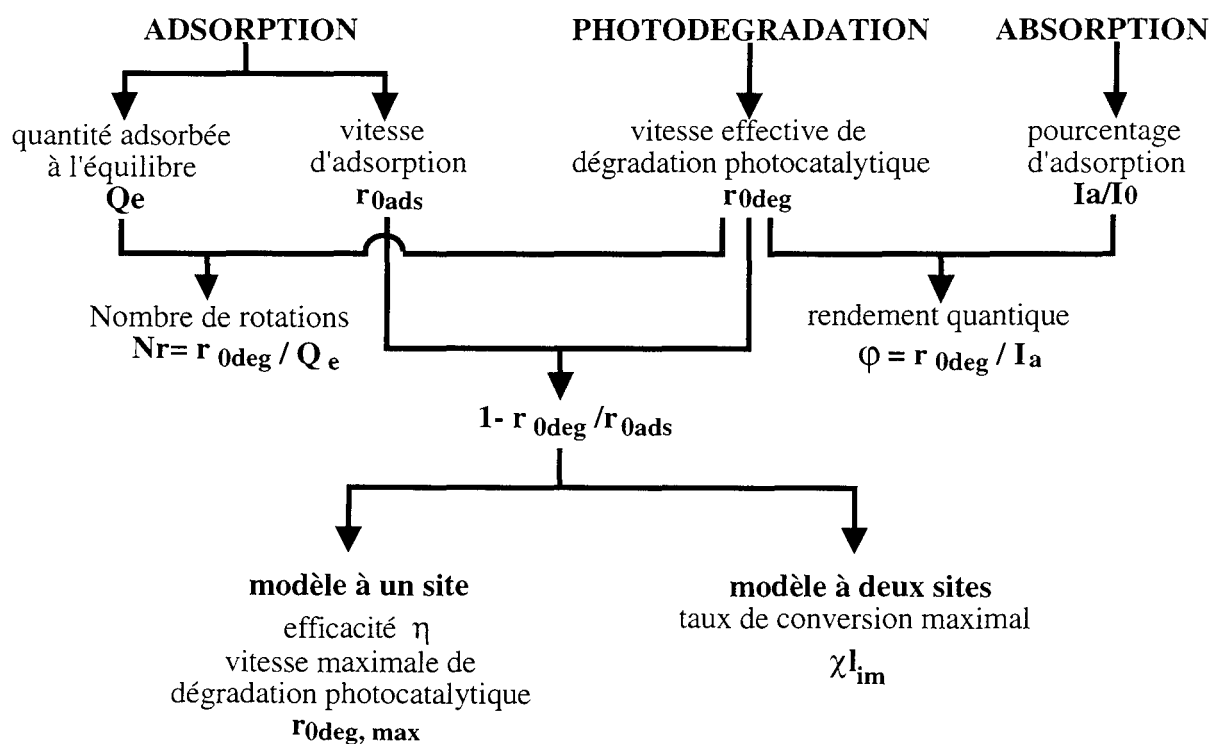
Bien que le P25 permette d'obtenir des vitesses initiales élevées, il est moins adapté à l'élimination de polluants sous forme de traces.

Si ce modèle est cohérent avec les résultats obtenus pour les gels 1 et 2, l'ordre zéro est par contre observé à des taux de conversion nettement plus élevés que la valeur χ_{lim} suggérée. Rappelons que χ_{lim} représente le taux de conversion pour une isotherme d'adsorption linéaire. Dans le cas d'une isotherme concave, la disparition de l'ordre zéro sera observée pour un taux de conversion supérieur.

IV.3.4. Conclusion. Activité des sites catalytiques

En rassemblant les résultats obtenus sur les différents paramètres de la dégradation photocatalytique, nous pouvons évaluer l'activité des sites catalytiques des différents dépôts. Le principe de notre démarche, qui repose sur la détermination expérimentale des vitesses d'adsorption et de photodégradation, est représenté dans le diagramme de la figure IV.51

D'autres auteurs proposent des définitions de facteurs d'efficacité à partir d'expressions théoriques des vitesses (59).



IV.51 : principe de la définition de l'activité des sites catalytiques.

1) Rendement quantique des catalyseurs

Le rapport entre la vitesse de dégradation et l'intensité lumineuse absorbée nous permet de calculer le rendement quantique. $\Phi = r_{0deg} / I_a$

Φ mesure l'efficacité avec laquelle chaque catalyseur utilise les photons absorbés pour dégrader l'acide salicylique. Nous estimerons, pour chaque catalyseur, une valeur moyenne de Φ à partir des pentes à l'origine des courbes r_{deg} vs m (cf. fig. IV.44) et $\%A$ vs m (cf. fig. IV.30). On calcule donc Φ par :

$$\Phi = \frac{\Delta r_{deg} / \Delta m}{\Delta(I_a / I_0) / \Delta m}$$

avec $I_0 = 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ E.s}^{-1}$

Les valeurs estimées de Φ pour les différents catalyseurs sont données dans le tableau IV.23. On constate que le rendement quantique de Degussa P25 est 3 fois plus élevé que celui des dépôts sol-gel. Les photons absorbés par ce catalyseur doivent produire plus de radicaux OH° , sans doute grâce à une plus grande proportion d'anatase.

Le rendement quantique des deux dépôts sol-gel est équivalent : le sol-gel n°2 conduit à des vitesses spécifiques (par unité de masse) plus élevées mais il absorbe également plus de lumière, ce qui fait que globalement, les photons sont utilisés de la même façon.

2) Nombre de rotations des catalyseurs.

Le rapport entre la vitesse de dégradation et la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre nous permet de définir le nombre de rotation maximal du catalyseur, que nous noterons N_r .

Cette grandeur, qui s'exprime en min^{-1} , représente la probabilité pour une molécule de polluant adsorbée d'être dégradée en un temps donné, où encore le taux de renouvellement des sites du catalyseur.

$$N_r = \frac{r_{0\text{deg}}}{Q_a}, \text{ en } \text{min}^{-1}$$

Comme pour le rendement quantique, nous estimerons une valeur moyenne de N_r à partir des pentes à l'origine des courbes r_{deg} vs m (cf. fig. IV.44) et Q_a vs m (cf. Fig. IV.45). On calcule donc N_r par :

$$N_r = \frac{\Delta r_{\text{deg}} / \Delta m}{\Delta(Q_a) / \Delta m}$$

Ce nombre de rotation est deux fois plus élevé pour le P25 que pour les dépôts sol-gel : les sites sont donc deux fois plus réactifs. Les dépôts sol-gel n°1 et 2 ont le même taux de renouvellement.

Les valeurs identiques de Φ et de N_r trouvées pour le sol-gel n°1 et n°2 nous conduisent à penser que la qualité de leurs sites est la même. Les vitesses spécifiques plus élevées observées avec le gel n°2 proviennent essentiellement d'une amélioration morphologique, qui conduit à une meilleure configuration des pores du dépôt (meilleure accessibilité) et peut-être à une aire spécifique plus grande. En revanche, la nature chimique des deux dépôts doit être sensiblement équivalente.

	Degussa P25	Gel n°2	Gel n°1
$\Delta r_{\text{deg}} / \Delta m$ (mmol.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	4.10 ⁻⁶	0,6 .10 ⁻⁶	0,2.10 ⁻⁶
$\Delta(I_a/I_0)/\Delta m$ (mg ⁻¹)	0,014	0,006	0,0025
$\Delta Q_a/\Delta m$ (mmol.mg ⁻¹)	2,4 .10 ⁻⁵	7.10 ⁻⁵	2,4.10 ⁻⁵
ϕ	7.10 ⁻³	2,4.10 ⁻³	2,0.10 ⁻³
Nr (min ⁻¹)	0,16	0,08	0,08

Tableau IV.23 : évaluation de l'efficacité catalytique de catalyseurs supportés.

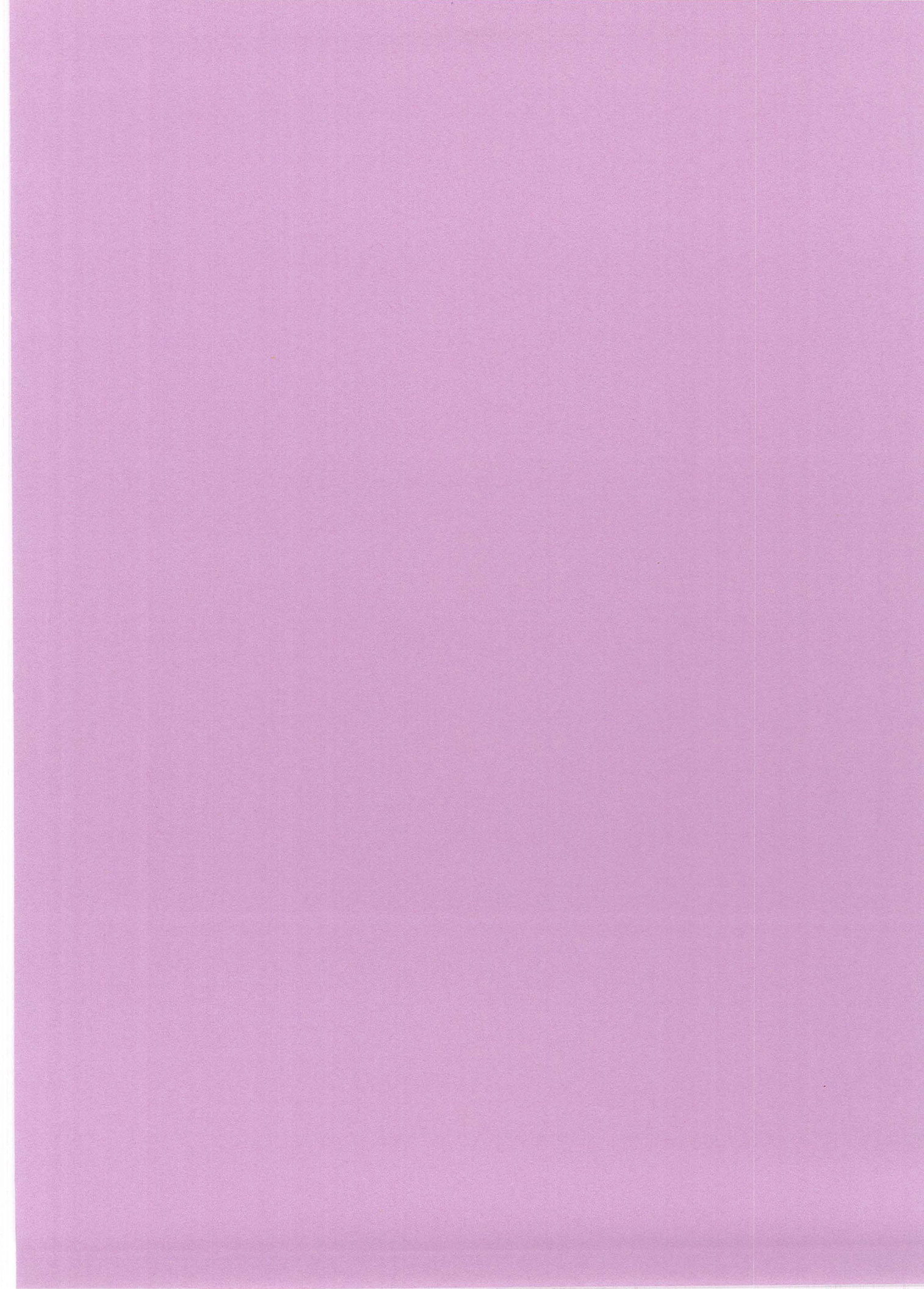
3) Rôle du transfert de masse sur les performances des catalyseurs

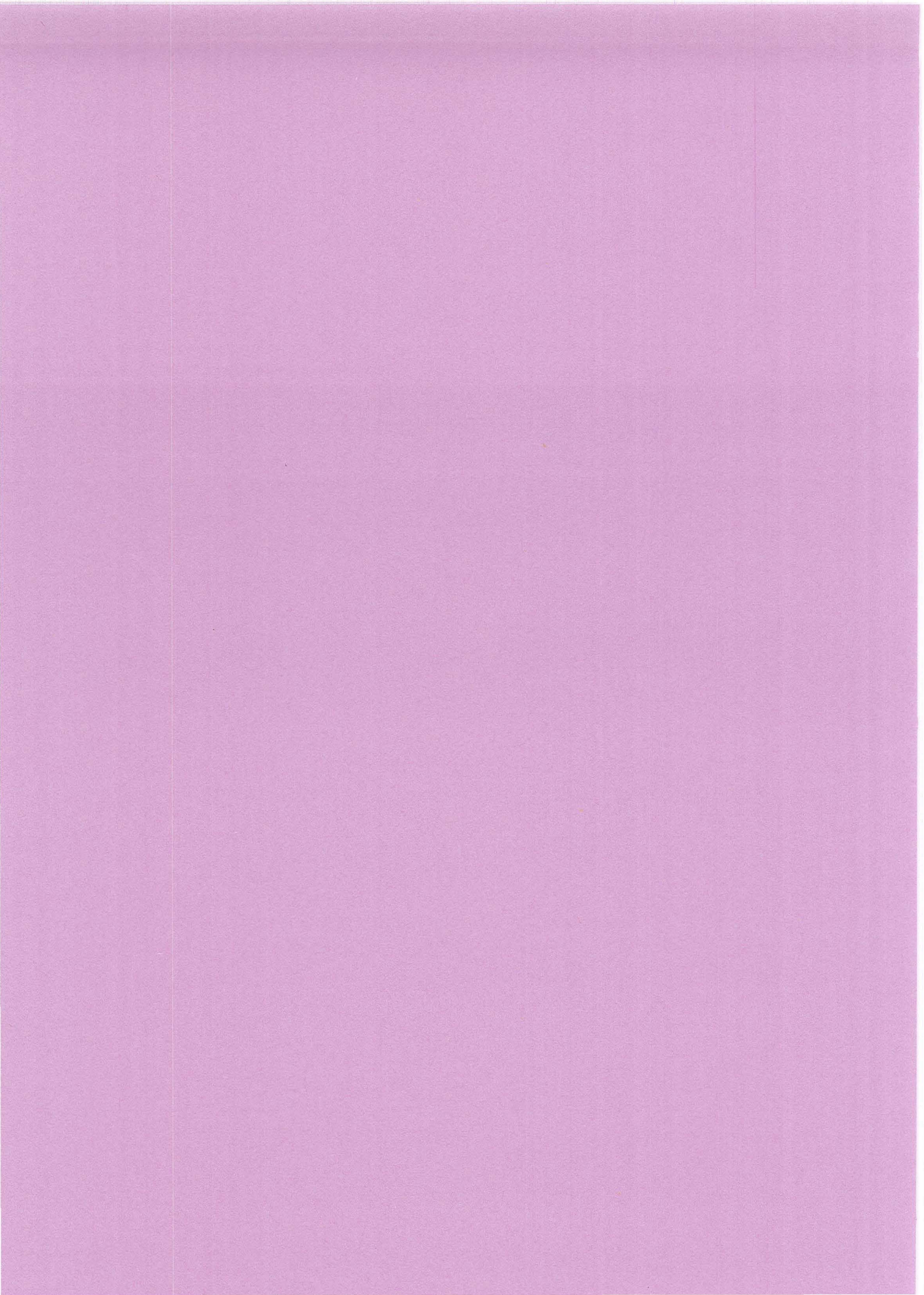
Dans l'hypothèse d'un modèle à un site, la comparaison des vitesses initiales d'adsorption et de photodégradation nous a permis d'évaluer la vitesse $r_{0\text{deg max}}$, vitesse de dégradation maximale atteinte en l'absence de limitation physique.

Il ressort de cette étude que le P25 est le plus sujet aux limitations par le transfert de masse et que son activité catalytique, déjà élevée, serait encore augmentée en l'absence de limitations diffusionnelles, où on atteindrait des vitesses maximales environ 3 fois supérieures à celles observées.

Cependant, l'incohérence entre ce modèle et l'ordre zéro observé au cours du temps pour les réactions de dégradation nous ont conduit à proposer un modèle à deux sites, où la comparaison des vitesses initiales d'adsorption et de dégradation permettait de prévoir à partir de quel taux de conversion apparaîtraient des limitations diffusionnelles

A partir de ce taux de conversion critique, l'ordre de la réaction devient supérieur à 0, ce qui pose problème pour l'élimination de polluants présents à l'état de traces, puisque la vitesse deviendrait infiniment lente pour des concentrations voisines de zéro. D'après nos calculs, c'est avec le Degussa P25 que la disparition de l'ordre zéro intervient le plus tôt.





CHAPITRE IV

ANNEXES

annexe 1 :spectres de réflexion,transmission et absorption

annexe 2 :pourcentages d'absorption lumineuse à 365 nm

**annexe 3 :évolution de l'absorption de la lumière avec la masse
de catalyseur déposée**

annexe 4 : cinétique de dégradation photocatalytique du phenol

annexe 5 : relation entre cinétique apparente et cinétique réelle

annexe 6 : linéarisation de la cinétique d'adsorption

annexe 7 : vitesses d'adsorption et de photodégradation

**annexe 8 : comparaison des vitesses d'adsorption et de
photodégradation**

ANNEXE 1 : SPECTRES DE REFLEXION, TRANSMISSION ET ABSORPTION DE LA LUMIERE

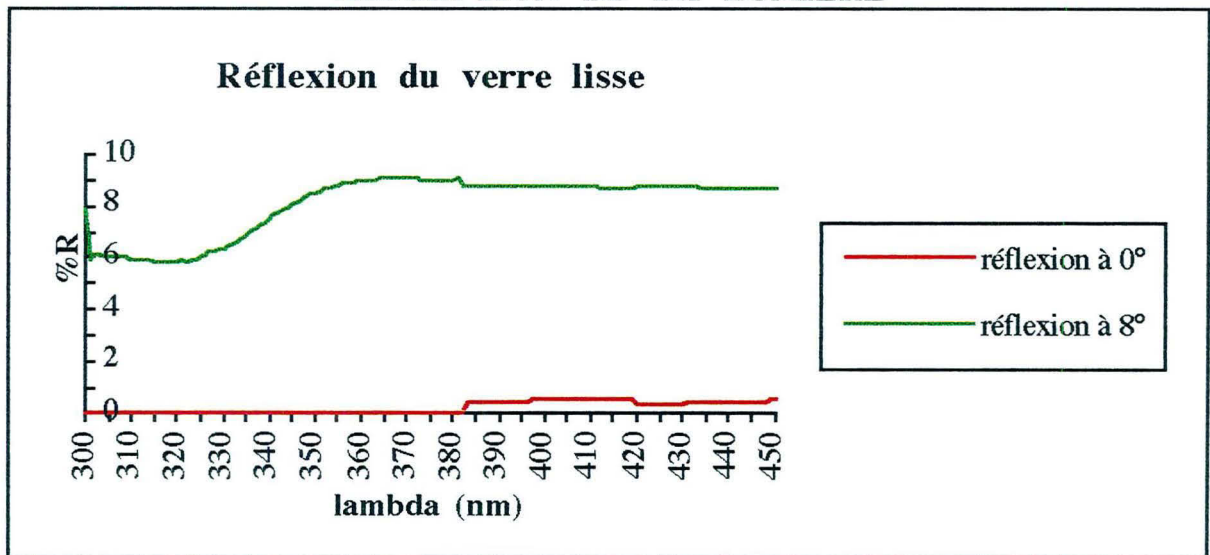


Figure n° IV.2

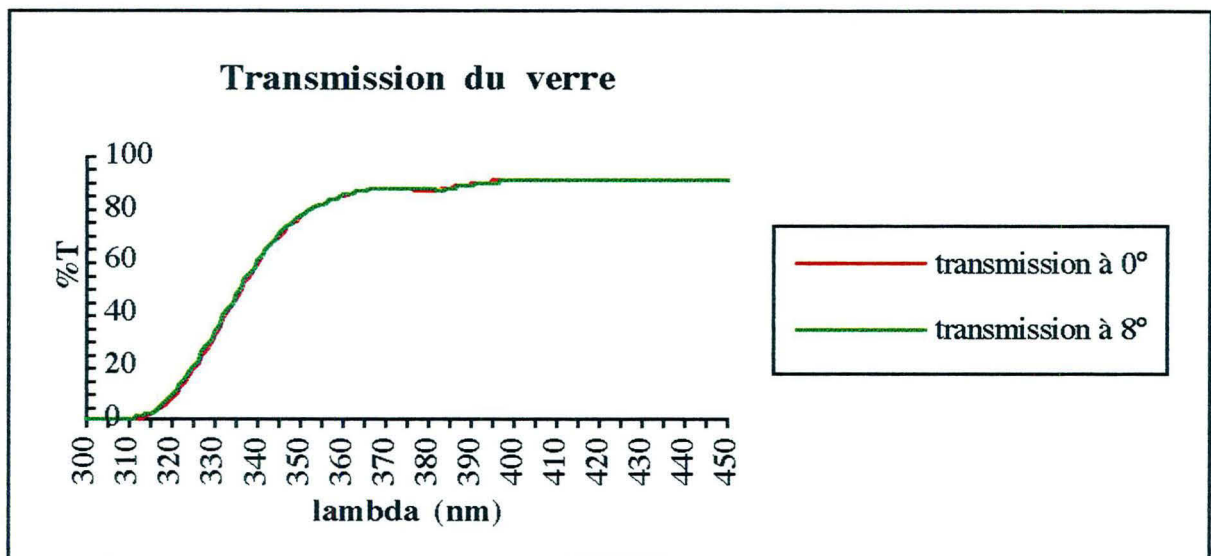


Figure n° IV.3

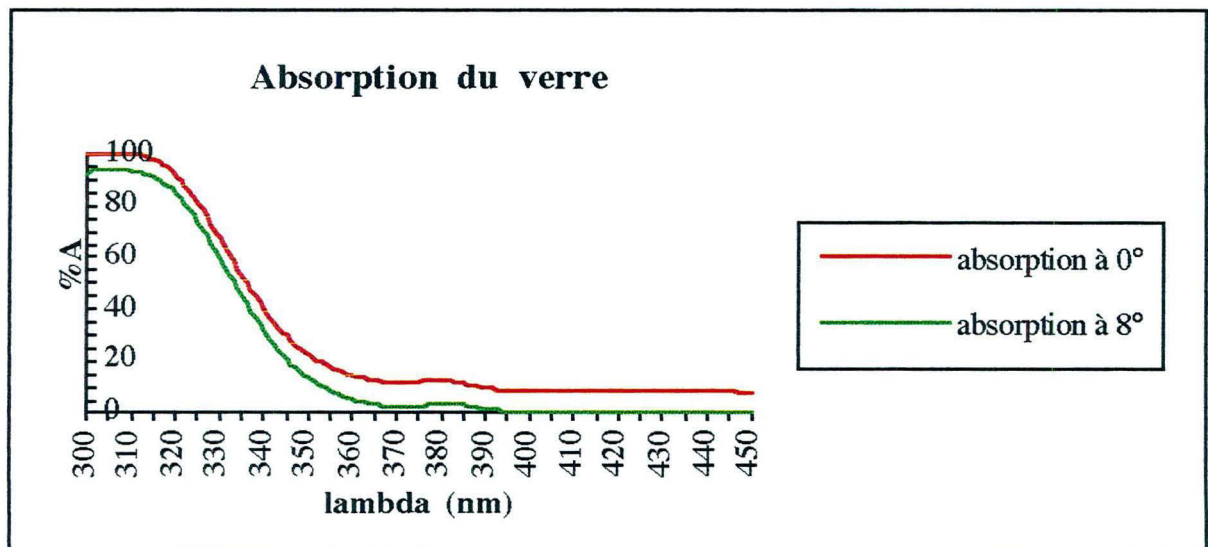


Figure n° IV.4

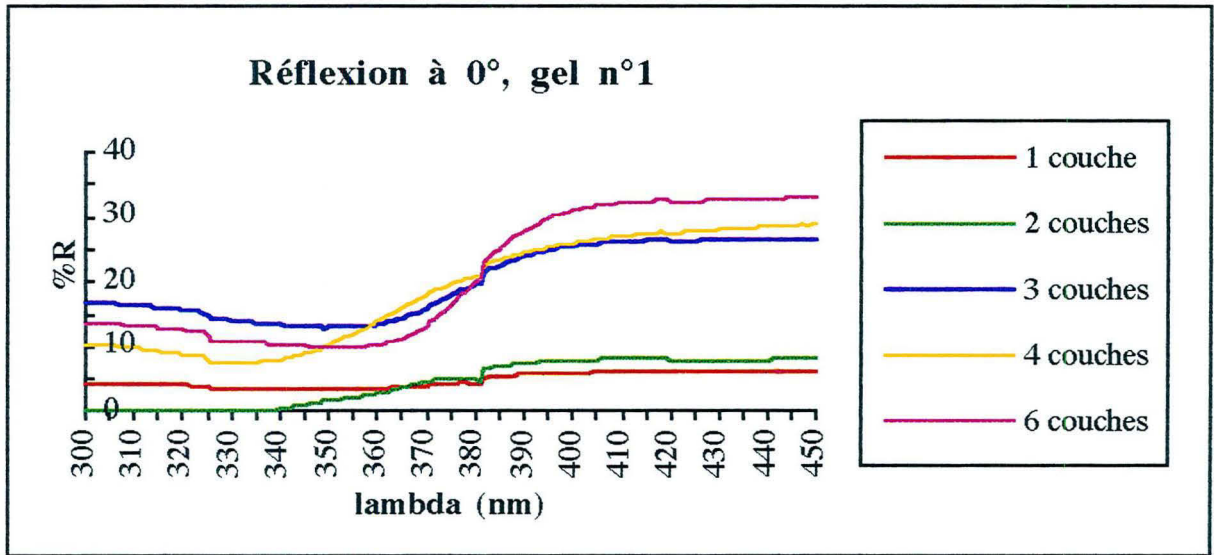


Figure n° IV.5

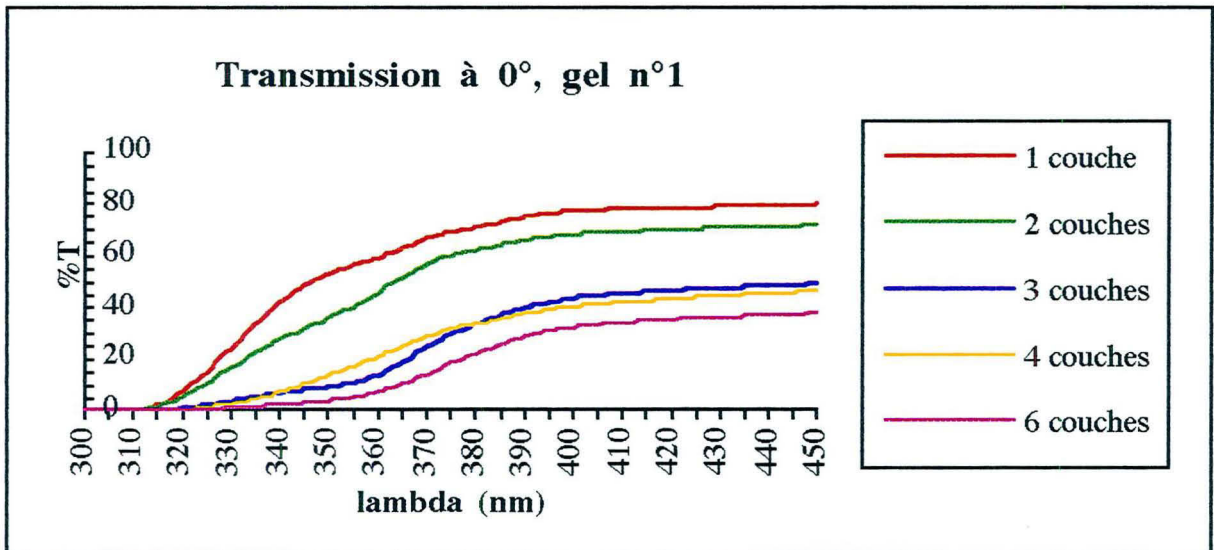


Figure n° IV.6

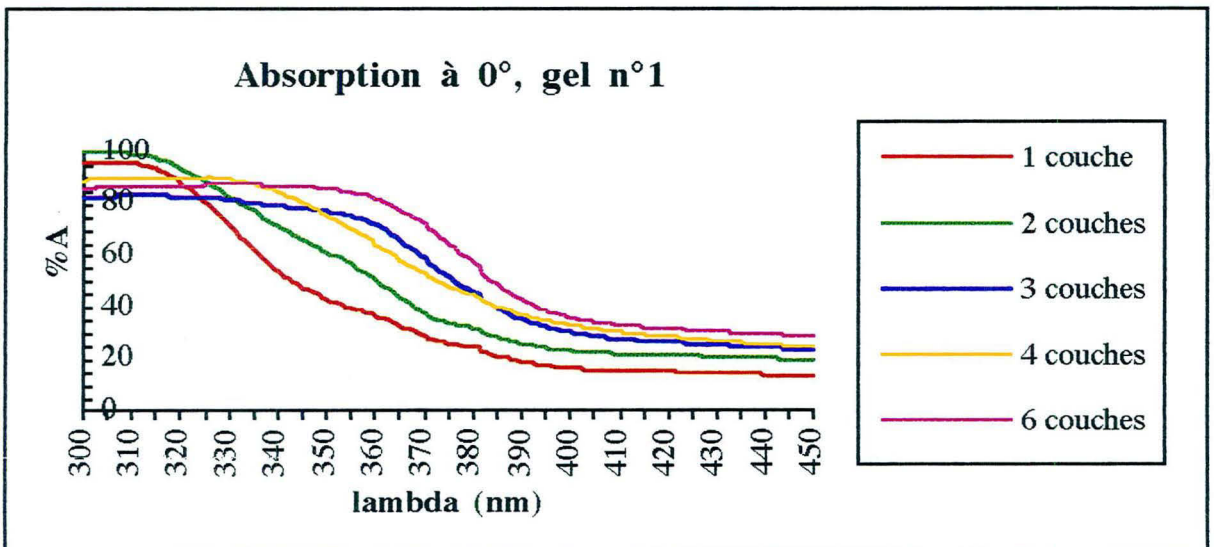


Figure n° IV.7

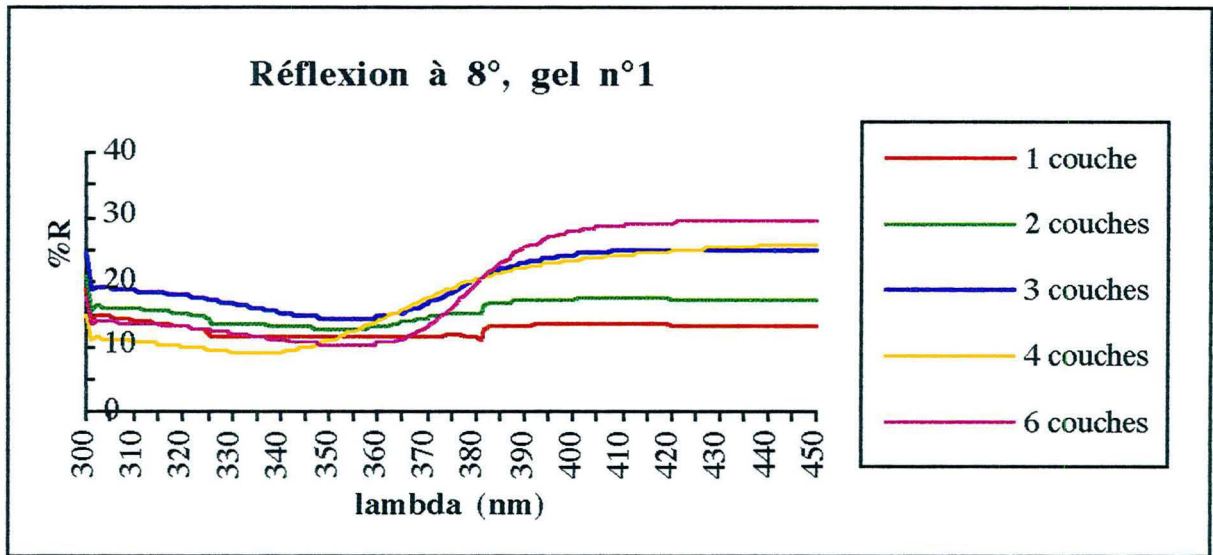


Figure n° IV.8

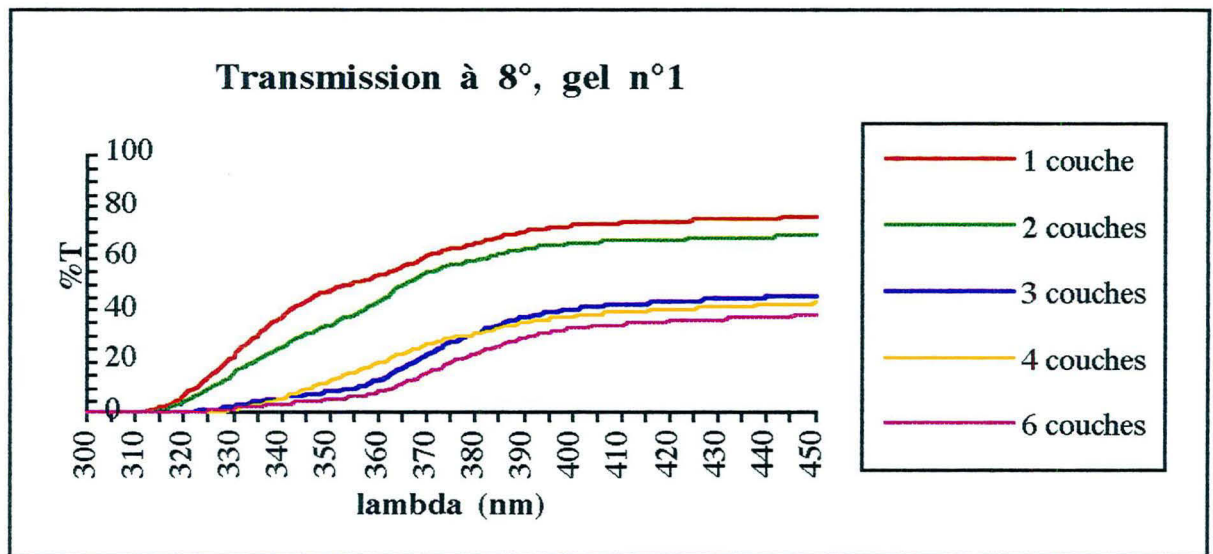


Figure n° IV.9

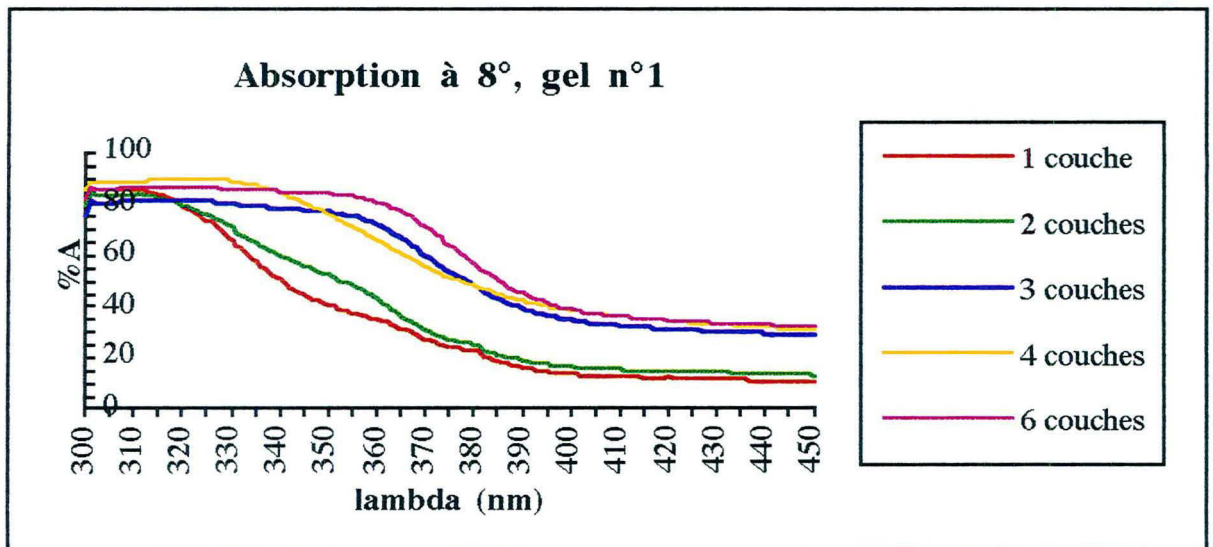


Figure n° IV.10

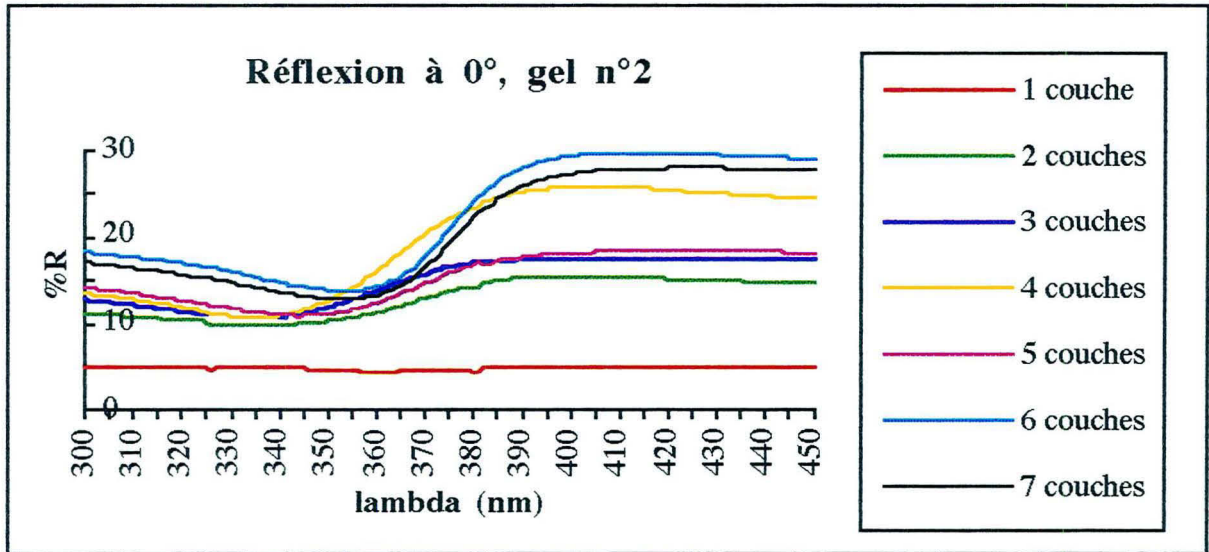


Figure n° IV.11

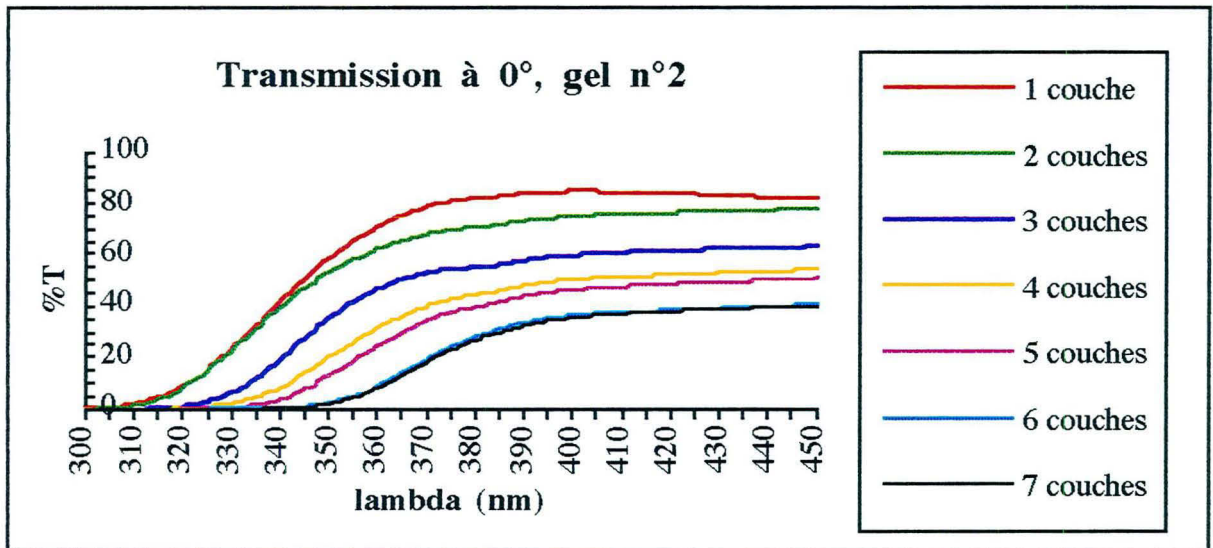


Figure n° IV.12

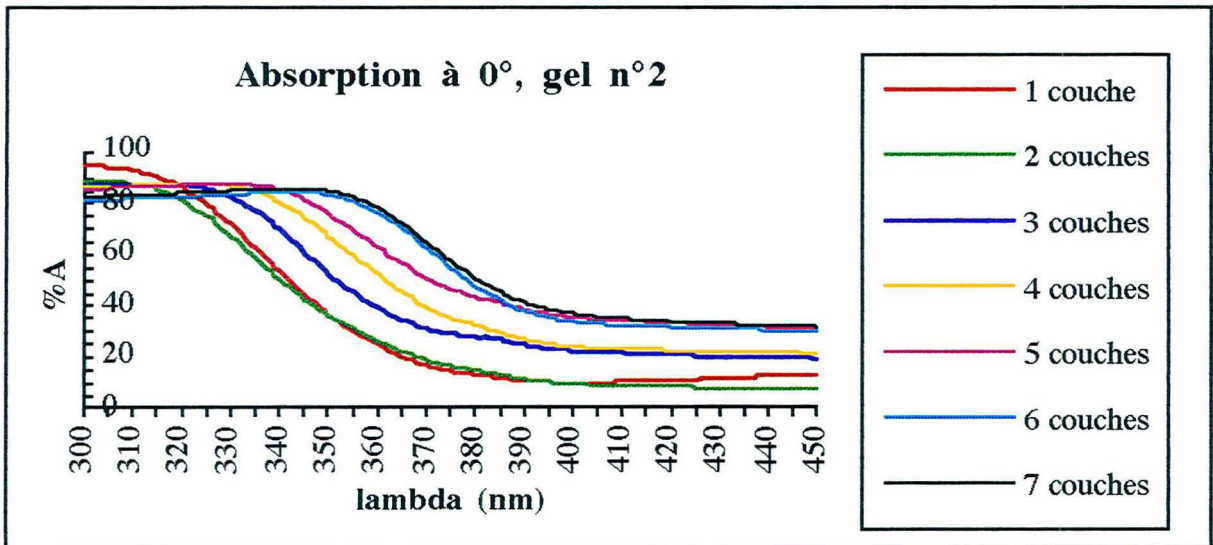


Figure n° IV.13

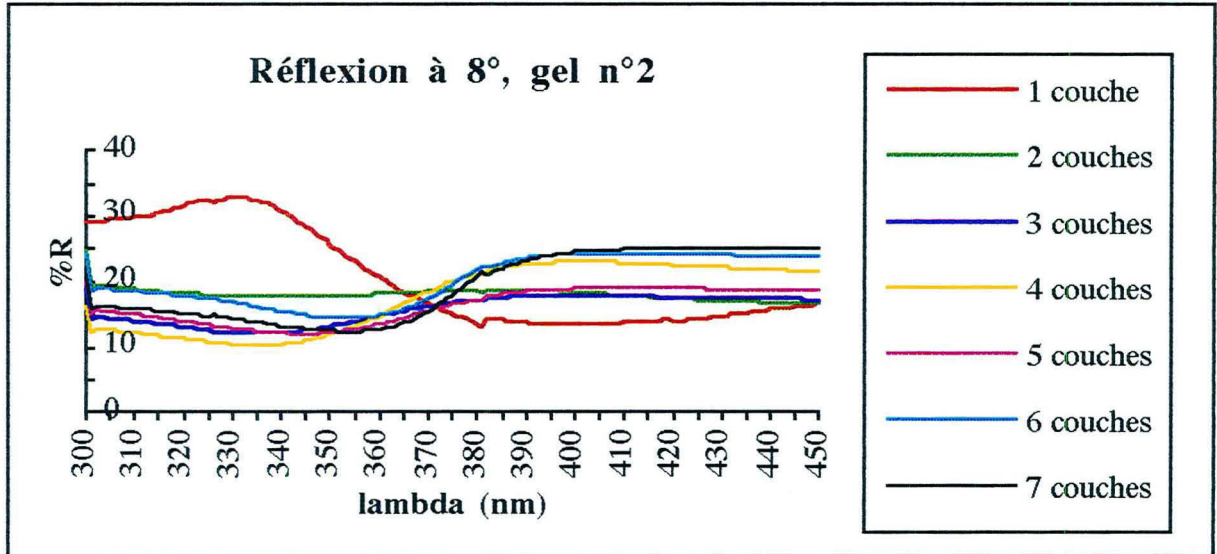


Figure n° IV.14

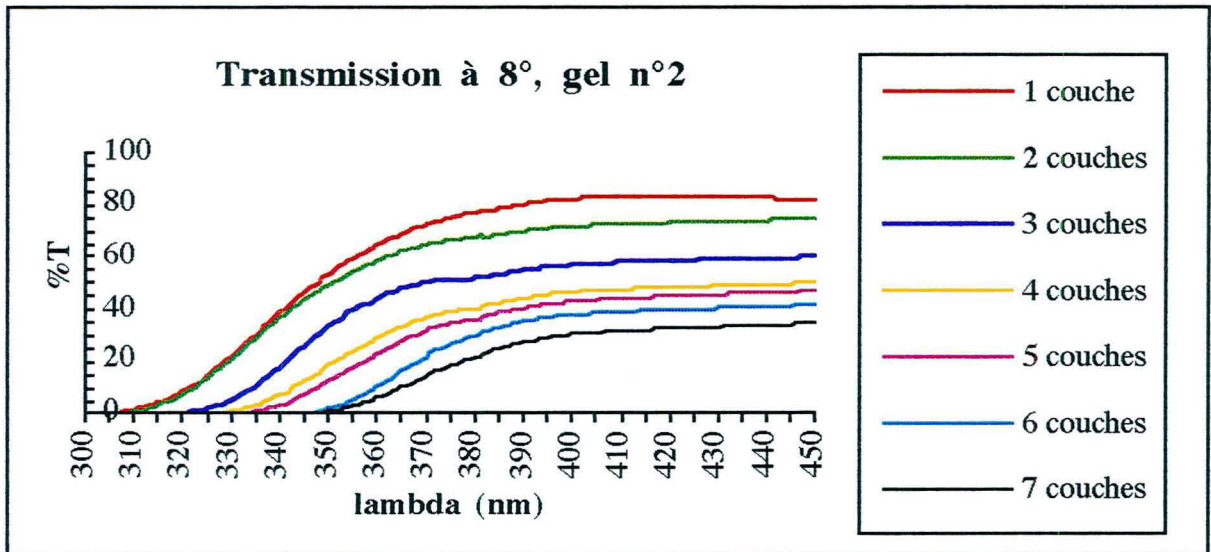


Figure n° IV.15

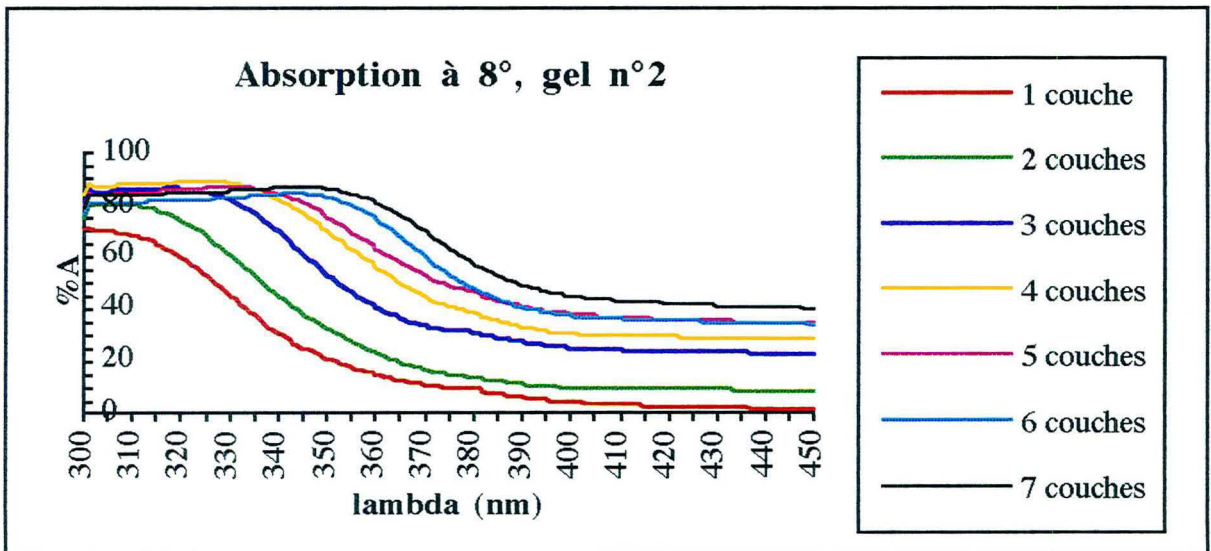


Figure n° IV.16

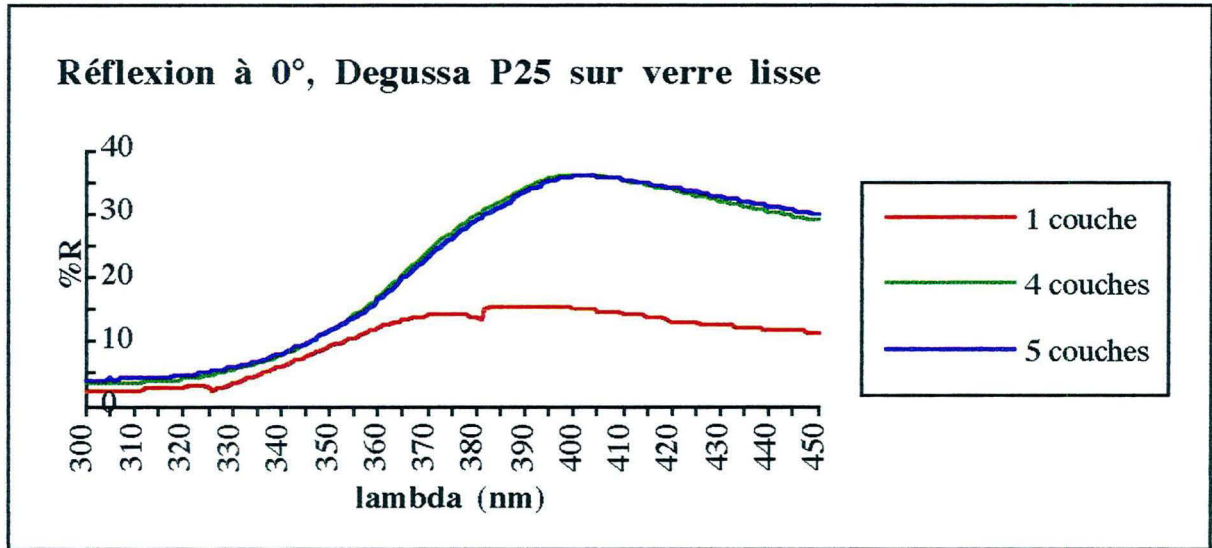


Figure n° IV.17

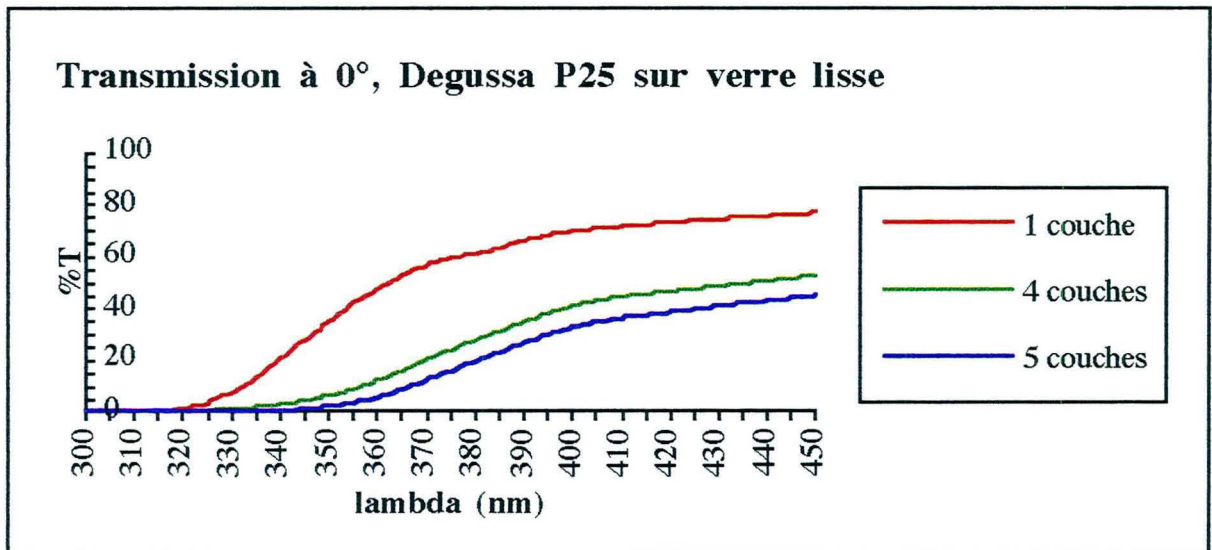


Figure n° IV.18

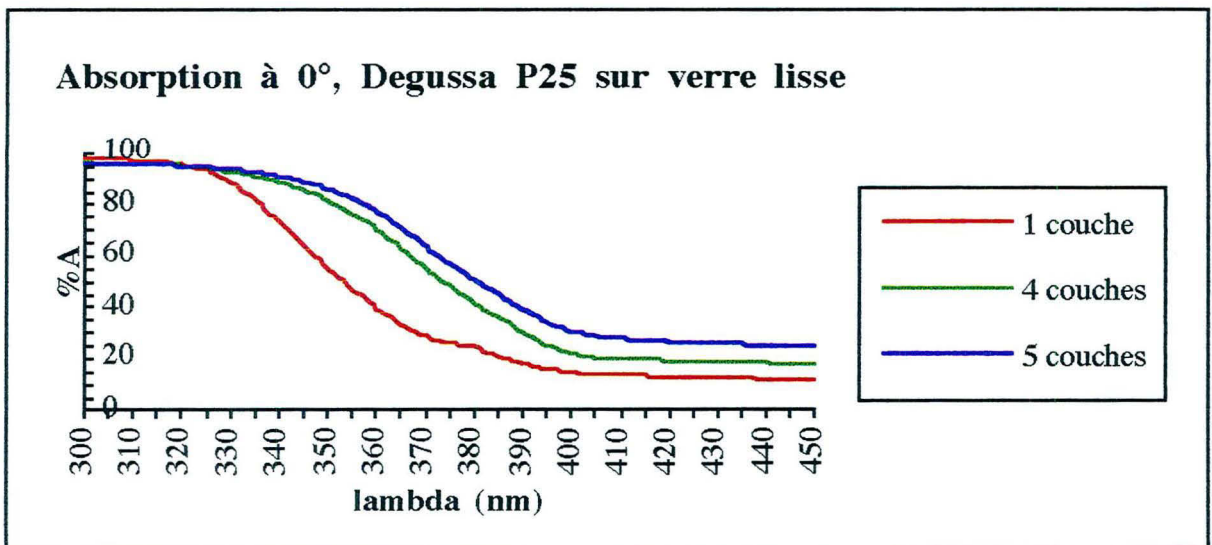


Figure n° IV.19

Réflexion à 8°, Degussa P25 sur verre lisse

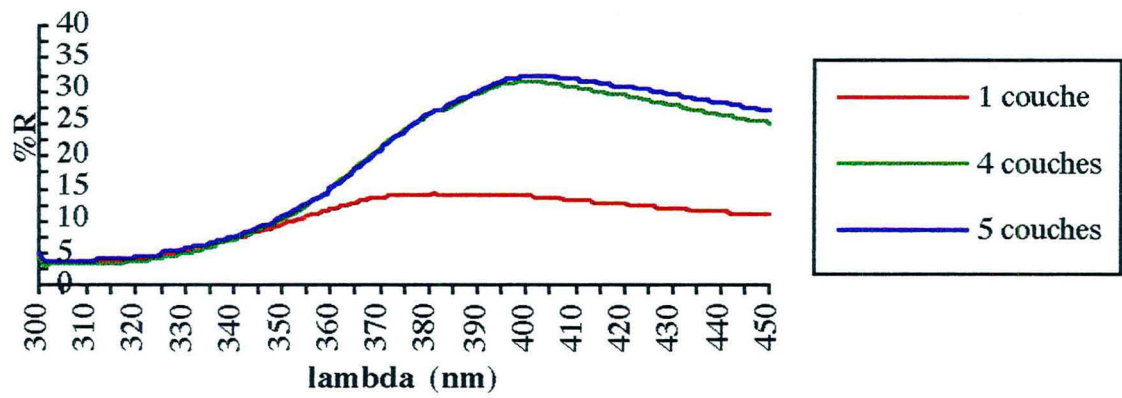


Figure n° IV.20

Transmission à 8°, Degussa P25 sur verre lisse

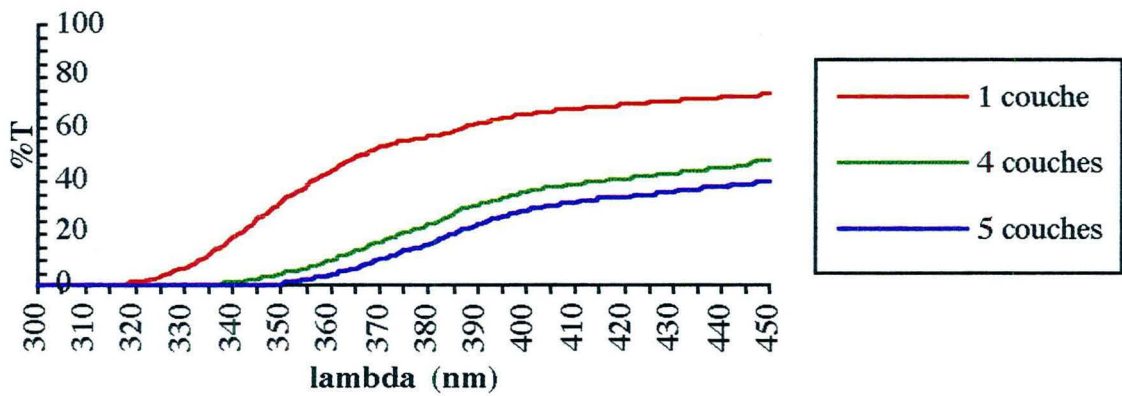


Figure n° IV.21

Absorption à 8°, Degussa P25 sur verre lisse

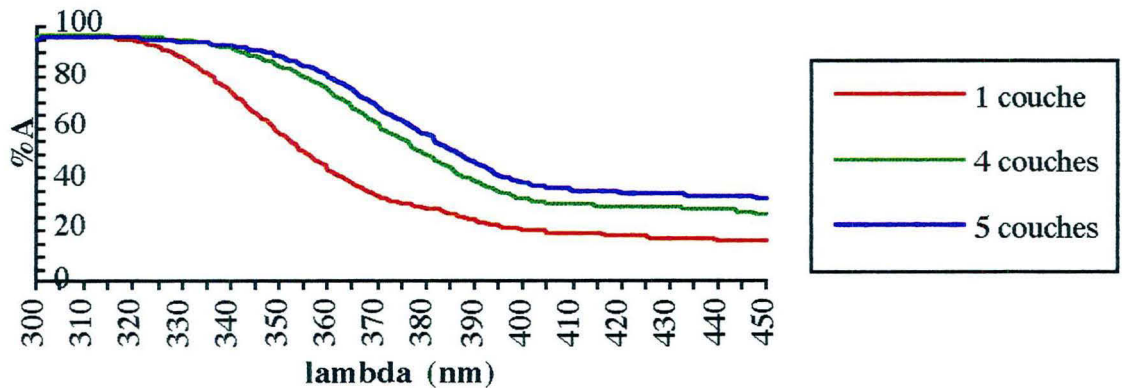


Figure n° IV.22

Réflexion à 0°, dépôts de Degussa P25

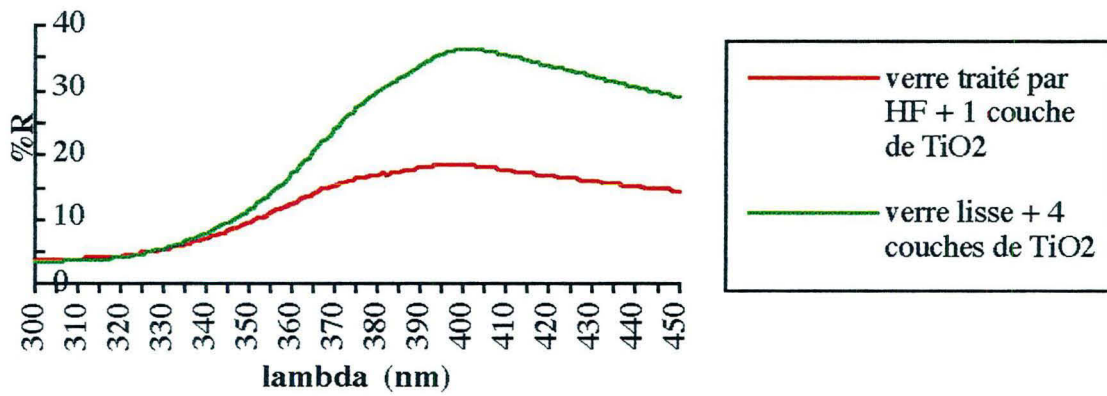


Figure n° IV.23

Transmission à 0°, dépôts de Degussa P25

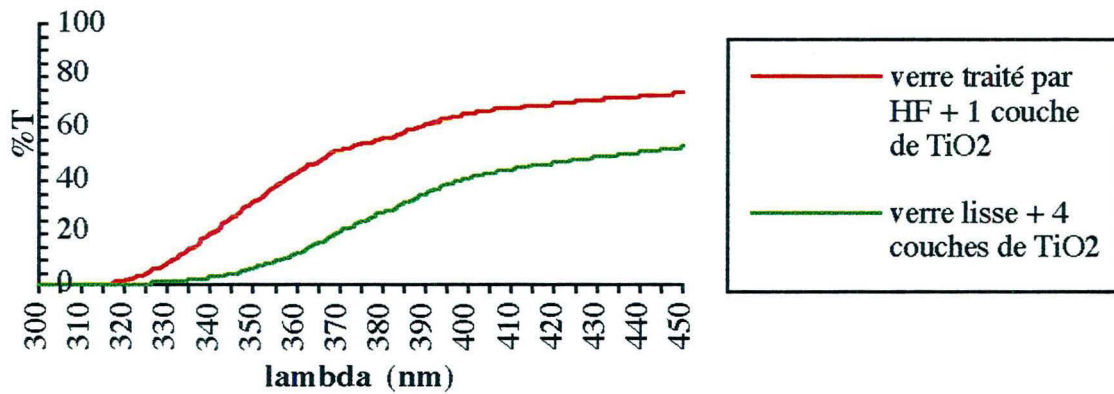


Figure n° IV.24

Absorption à 0°, dépôts de Degussa P25

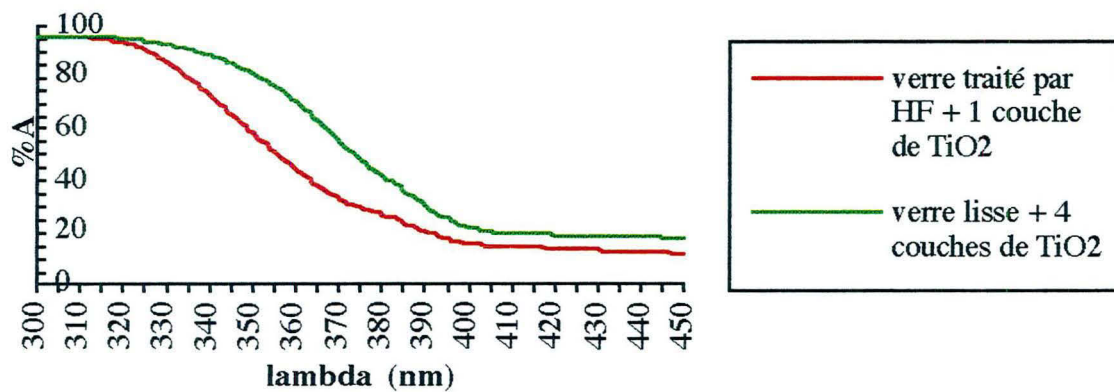


Figure n° IV.25

Réflexion à 8°, dépôts de Degussa P25

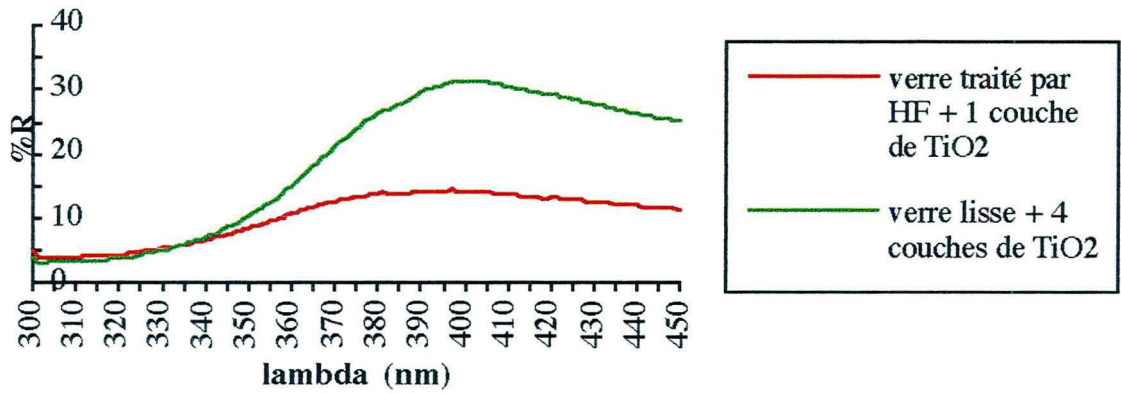


Figure n° IV.26

Transmission à 8°, dépôts de Degussa P25

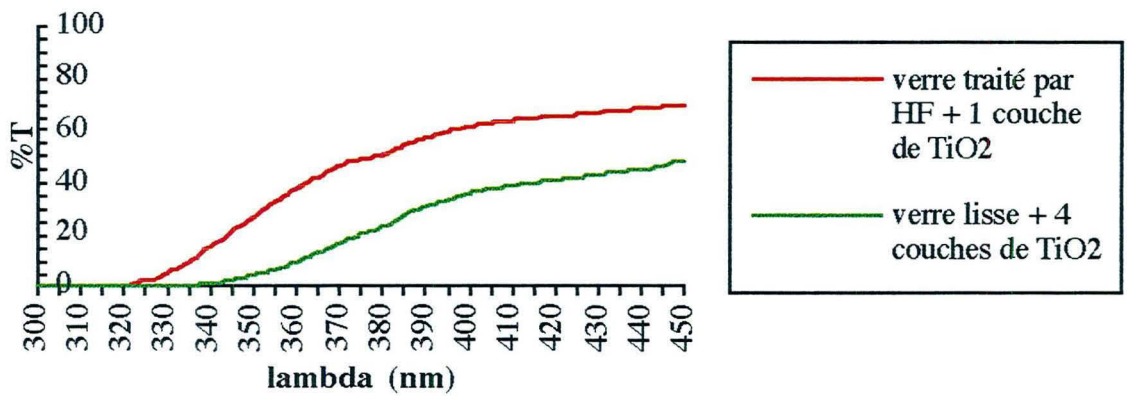


Figure n° IV.27

Absorption à 8°, dépôts de Degussa P25

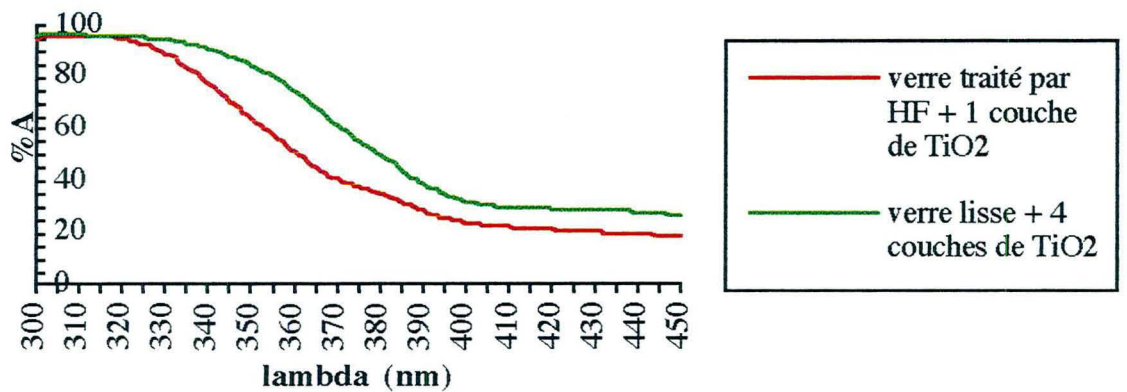


Figure n° IV.28

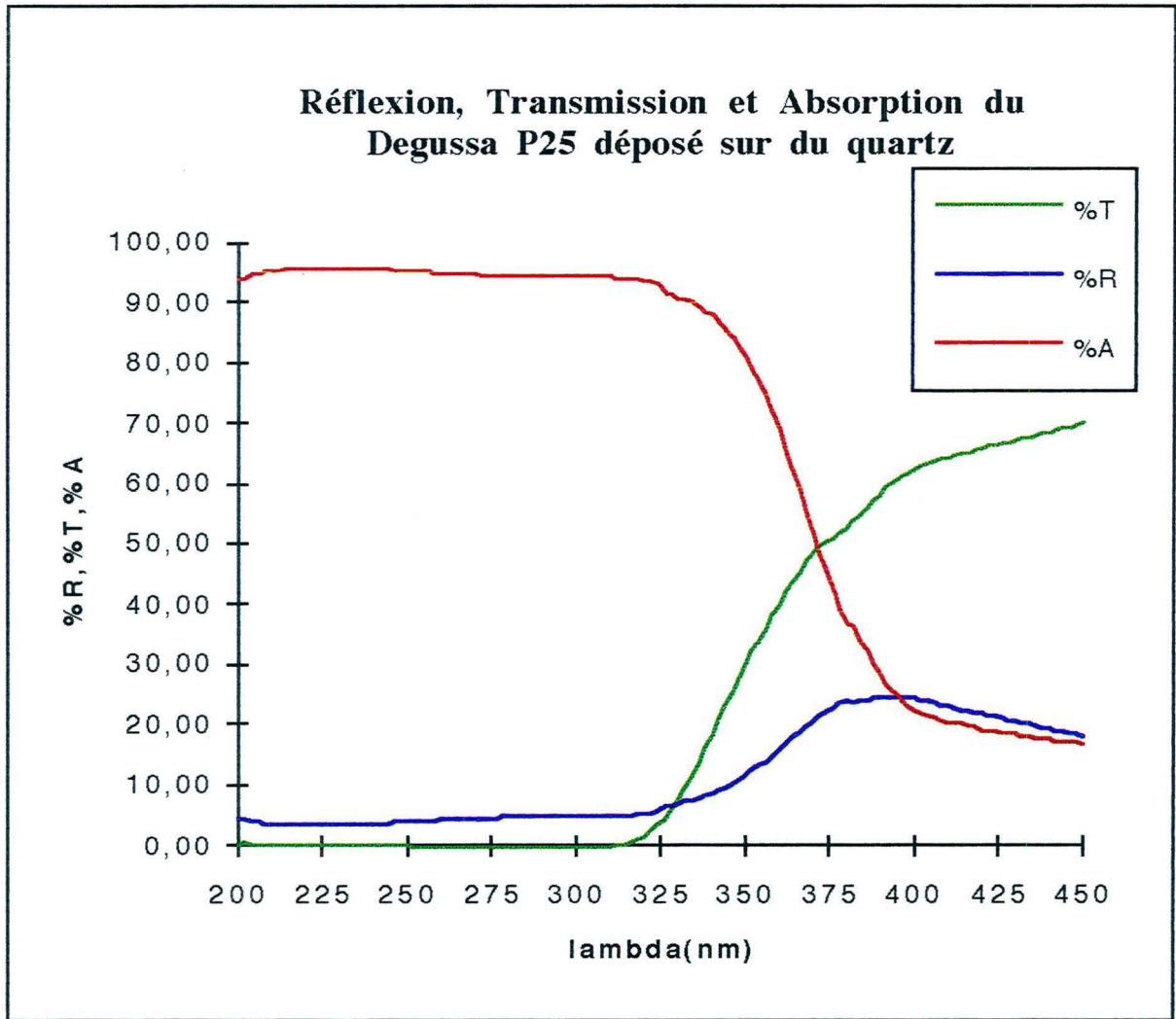


Figure n° IV.29

**ANNEXE 2 : VALEURS DES POURCENTAGES D'INTENSITE LUMINEUSE
ABSORBÉE À 365 NM**

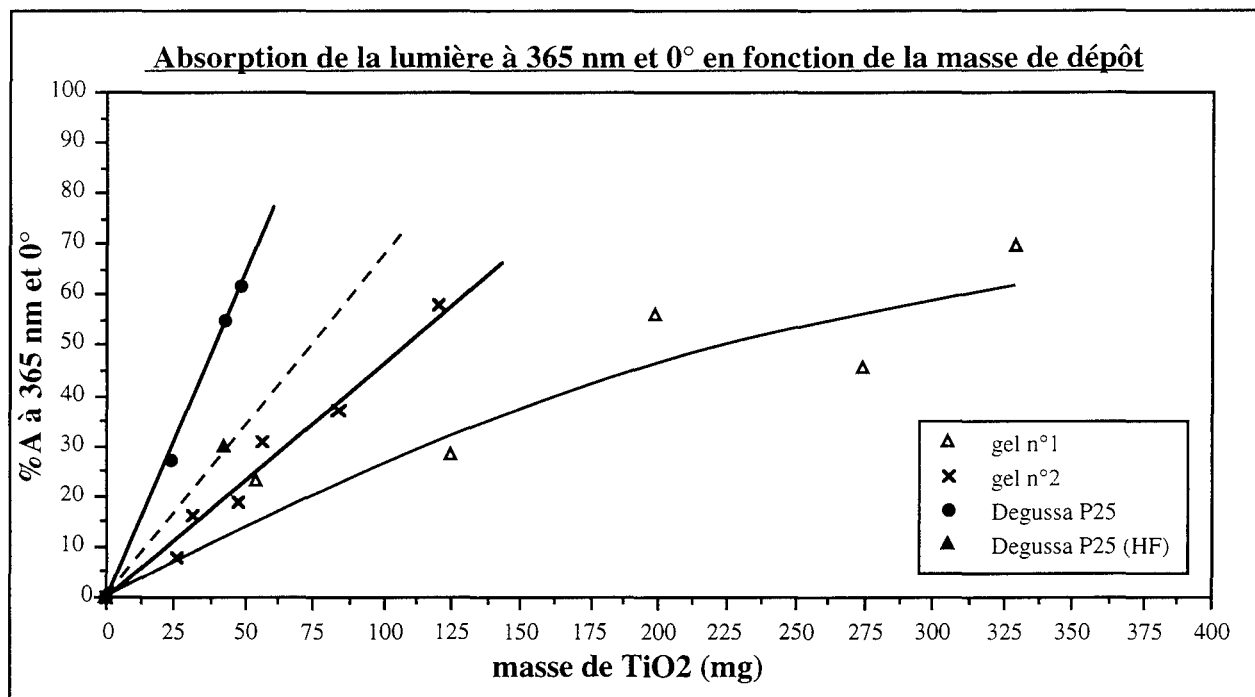
Echantillons	%A _{mesuré} (450 nm, 0°)	%A _{mesuré} (365 nm, 0°)	α (0°)	%A corrigé (365 nm, 0°)
gel n°1, 1 couche	13,52 %	33,33 %	0,14	22,91 %
gel n°1, 2 couches	19,64 %	42,29 %	0,20	28,19 %
gel n°1, 3 couches	23,77 %	66,41 %	0,24	55,94 %
gel n°1, 4 couches	24,49 %	58,89 %	0,24	45,56 %
gel n°1, 6 couches	28,83 %	78,24 %	0,29	69,43 %
gel n°2, 1 couche	13,27 %	20,14 %	0,13	7,92 %
gel n°2, 2 couches	7,20 %	22,38 %	0,07	16,36 %
gel n°2, 3 couches	19,41 %	34,74 %	0,19	19,02 %
gel n°2, 4 couches	21,37 %	45,71 %	0,21	30,96 %
gel n°2, 5 couches	31,00 %	56,65 %	0,31	37,17 %
gel n°2, 6 couches	30,09 %	70,66 %	0,30	58,03 %
gel n°2, 7 couches	31,78 %	72,42 %	0,32	59,57 %
P25, 2 couches	11,35 %	35,54 %	0,11	27,29 %
P25, 4 couches	18,00 %	63,11 %	0,18	55,01 %
P25, 5 couches	24,64 %	71,02 %	0,25	61,54 %
P25 sur verre traité	11,97 %	33,21 %	0,12	29,76 %

Tableau n° IV.1 : Absorption de la lumière à 365 nm, valeurs mesurées et corrigées à 0°
d'incidence

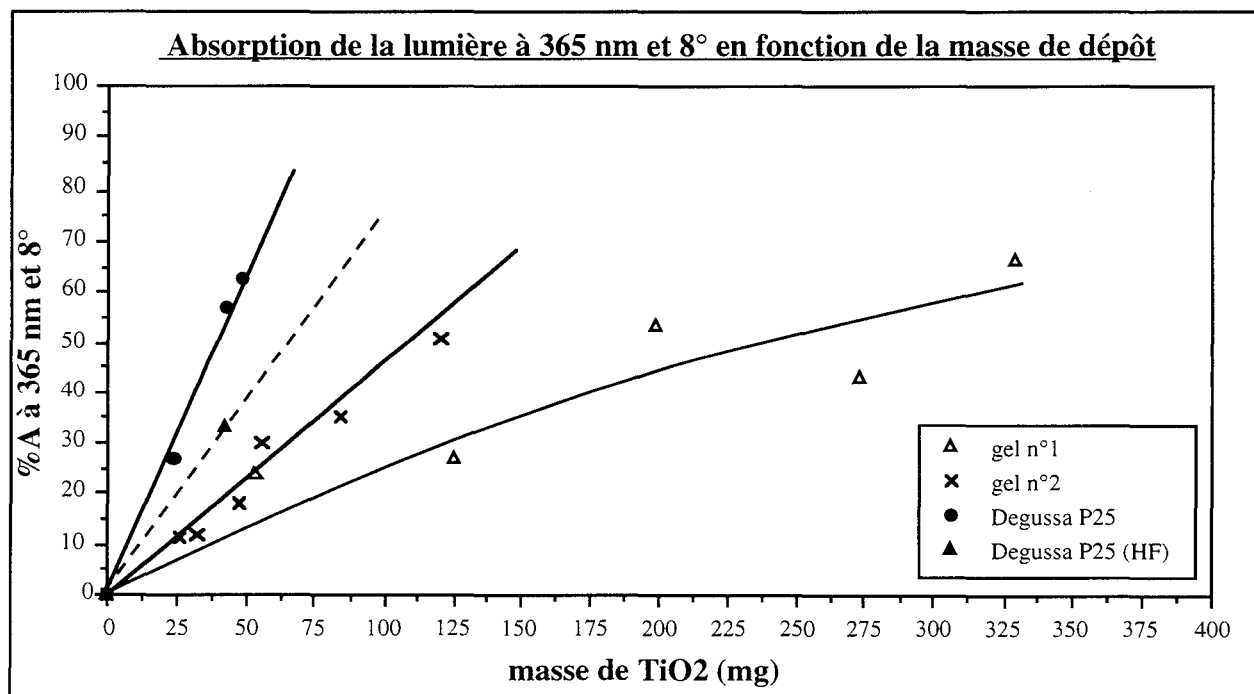
Echantillons	%A _{mesuré} (450 nm, 8°)	%A _{mesuré} (365 nm, 8°)	α (8°)	%A corrigé (365 nm, 8°)
gel n°1, 1 couche	10,33 %	31,65 %	0,10	23,78 %
gel n°1, 2 couches	13,29 %	36,81 %	0,13	27,12 %
gel n°1, 3 couches	28,90 %	66,92 %	0,29	53,47 %
gel n°1, 4 couches	30,97 %	60,71 %	0,31	43,08 %
gel n°1, 6 couches	32,19 %	77,02 %	0,32	66,11 %
gel n°2, 1 couche	1,50 %	12,58 %	0,02	11,25 %
gel n°2, 2 couches	8,62 %	19,59 %	0,09	12,00 %
gel n°2, 3 couches	22,56 %	36,58 %	0,23	18,10 %
gel n°2, 4 couches	28,28 %	49,99 %	0,28	30,27 %
gel n°2, 5 couches	34,30 %	57,54 %	0,34	35,37 %
gel n°2, 6 couches	34,17 %	67,56 %	0,34	50,72 %
gel n°2, 7 couches	40,08 %	76,02 %	0,40	59,98 %
P25, 2 couches	15,44 %	38,05 %	0,15	26,74 %
P25, 4 couches	26,50 %	68,49 %	0,27	57,13 %
P25, 5 couches	32,63 %	74,91 %	0,33	62,76 %
P25 sur verre traité	18,57 %	45,61 %	0,19	33,21 %

Tableau n° IV.2 : Absorption de la lumière à 365 nm, valeurs mesurées et corrigées à 8°
d'incidence

ANNEXE 3 : EVOLUTION DE L'ABSORPTION DE LA LUMIERE EN FONCTION DE LA MASSE DE CATALYSEUR DÉPOSÉE



Courbe n° IV.30



Courbe n° IV.31

ANNEXE 4 : CINETIQUE DE DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU PHENOL

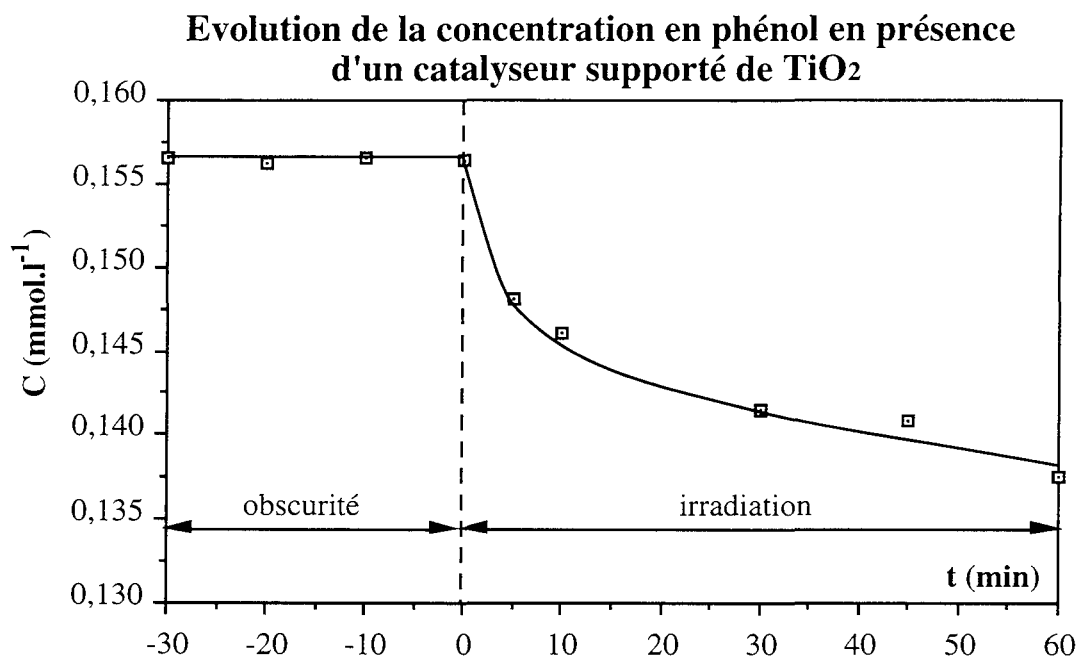


Fig. IV.33

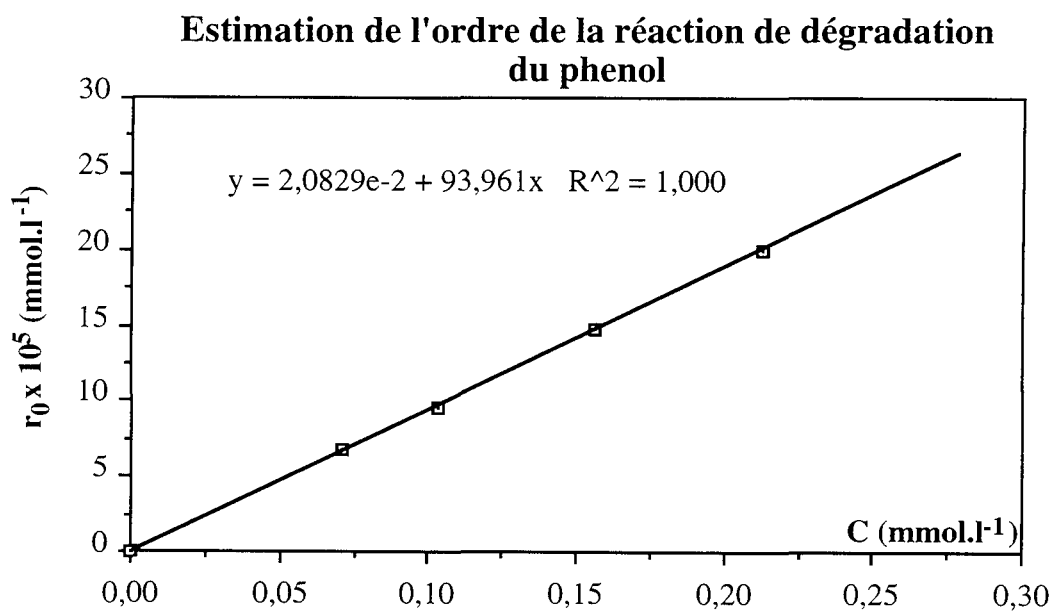


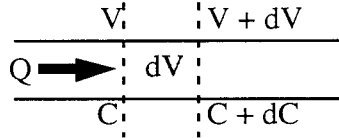
Fig. IV.34

ANNEXE 5 : RELATION ENTRE CINÉTIQUE APPARENTE ET CINÉTIQUE REELLE

a). Calcul de la fonction de transfert du système :

a.1. Fonction de transfert du piston $G_0(s)$:

Bilan en régime permanent sur un élément de volume dV :



$$QC = Q(C+dC) + r dV$$

$$0 = r + Q \frac{dC}{dV} \quad (1)$$

Bilan en régime transitoire :

$$QC = Q(C+dC) + r dV + dV \frac{\partial C}{\partial t}$$

$$0 = r + Q \frac{dC}{dV} + \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2)$$

On applique un écart de concentration à Q constant, à partir de $t = 0$

$$\hat{y}(V,t) = C(V,t) - C(V,0)$$

$$\hat{r}(V,t) = r(V,t) - r(V,0)$$

l'équation décrivant l'écart au régime permanent s'obtient par (2) -(1) :

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial t} + \hat{r} + Q \frac{\partial \hat{y}}{\partial V} = 0 \quad (3)$$

si la réaction est d'ordre 0, $r(V,t) = k$ et $\hat{r}(V,t) = 0$, d'où :

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial t} + Q \frac{\partial \hat{y}}{\partial V} = 0 \quad (3)'$$

En passant aux transformées de Laplace, on obtient :

$$sY + Q \frac{dY}{dV} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dY}{Y} = -s \frac{dV}{Q} = -s d\tau$$

en intégrant entre l'entrée (E) et la sortie (S) du piston :

$$\ln \left(\frac{Y(S)}{Y(E)} \right) = - \frac{V_0}{Q} s = -s \tau_0 \text{ où } \tau_0 \text{ est le temps de séjour du piston, en minutes.}$$

d'où :

$$G_0(s) = \frac{Y(S)}{Y(E)} = \exp(-s \tau_0) \text{ pour}$$

une réaction d'ordre 0

si la réaction est d'ordre 1, $r(V,t) = kC$ et $\hat{r}(V,t) = k\hat{y}(V,t)$, d'où :

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial t} + Q \frac{\partial \hat{y}}{\partial V} + k\hat{y} = 0 \quad (3)''$$

En passant aux transformées de Laplace, on obtient :

$$sY + Q \frac{dY}{dV} + kY = 0 \Rightarrow \frac{dY}{Y} = -(s+k) \frac{dV}{Q} = -(s+k) d\tau$$

en intégrant entre l'entrée et la sortie du piston :

$$\ln \left(\frac{Y(S)}{Y(E)} \right) = -(s+k) \frac{V_0}{Q} = -(s+k) \tau_0$$

d'où :

$$G_0(s) = \frac{Y(S)}{Y(E)} = \exp(-k \tau_0) \exp(-s \tau_0)$$

pour une réaction d'ordre 1

a.2. Fonction de transfert du mélangeur $G_1(s)$:

Bilan en régime permanent :

$$QC_1 = QC \quad (4)$$

Bilan en régime transitoire, sans variation de volume:

$$QC_1 = QC + V_1 \frac{dC}{dt} \quad (5)$$

Ecart au régime permanent : perturbation de concentration à $t = 0$, sans variation de débit :

$$\hat{u}(t) = C_1(t) - C_1(0)$$

$$\hat{y}(t) = C(t) - C(0)$$

l'équation décrivant l'écart au régime permanent s'obtient par (5) -(4) :

$$Q\hat{u}(t) = Q\hat{y}(t) + V_1 \frac{d\hat{y}}{dt}$$

$$\hat{u}(t) = \hat{y}(t) + \tau_1 \frac{d\hat{y}}{dt}, \text{ où } \tau_1 \text{ est le temps de séjour du mélangeur, en minutes.}$$

En passant aux transformées de Laplace, on obtient :

$$U(s) = (1 + s \tau_1) Y(s)$$

d'où :

$$G_1(s) = \frac{Y(s)}{U(s)} = \frac{1}{1 + \tau_1 s}$$

b) Application du signal expérimental au système :

Pour le système composé du piston et du mélangeur en série, la fonction de transfert est donc définie par :

$$G(s) = G_0(s) \cdot G_1(s)$$

b.1. Premier cas : réaction d'ordre zéro dans le piston :

Pour une réaction d'ordre zéro, la vitesse s'écrit : $r(C) = k$, où k est la constante de vitesse réelle, en $\text{mmol} \cdot \text{min}^{-1}$.

Dans ce cas, on observe dans notre dispositif expérimental à recirculation (cf fig 27), une décroissance de la concentration de la forme $C(t) = C_0 - k_{\text{app}}t$.

Pour le système représenté fig ***, parcouru par un débit volumique $Q(\text{l} \cdot \text{min}^{-1})$, le régime permanent est alors défini par :

concentration d'entrée : C_0

concentration en sortie du piston : $C_1 = C_0 - k\tau_0$

concentration dans le mélangeur : $C = C_1$

On applique à $t = 0$ une perturbation de concentration (ou écart au régime permanent) de la forme :

$$\hat{x}(t) = C(t) - C_0 = -k_{\text{app}} \cdot t, \text{ ayant pour transformée de Laplace } U(s) = -\frac{k_{\text{app}}}{s^2}$$

L'application de la fonction de transfert du système permet de recueillir en sortie la perturbation résultante :

$$\hat{y}(t) = C(t) - C_0 = C(t) - C_1 = C(t) - C_0 + k\tau_0, \text{ de transformée de Laplace } Y(s)$$

Dans l'espace de Laplace on a donc :

$$Y(s) = G(s) U(s) = \frac{\exp(-s\tau_0)}{1 + \tau_1 s} U(s) = -\frac{k_{\text{app}}}{s^2} \cdot \frac{\exp(-s\tau_0)}{1 + \tau_1 s} = -\frac{k_{\text{app}}}{\tau_1} \cdot \frac{1}{s^2} \cdot \frac{e^{-s\tau_0}}{\frac{1}{\tau_1} + s}$$

En revenant dans le domaine réel, on a :

$$\hat{y}(t) = -\frac{k_{\text{app}}}{\tau_1} \cdot g(t - \tau_0), \text{ où } g \text{ est la transformée de Laplace de } \frac{1}{s^2} \cdot \frac{1}{\frac{1}{\tau_1} + s} = \frac{f(s)}{s^2}$$

$$g(t) = \int_0^t \int_0^\tau [f(\lambda) d\lambda] d\tau = \tau_1 (t - \tau_1) (1 - e^{-t/\tau_1})$$

$$\hat{y}(t) = - \frac{k_{app}}{\tau_1} \cdot g(t-\tau_0) = - k_{app} \left(t - \tau_0 - \tau_1 \left(1 - e^{-(t-\tau_0)/\tau_1} \right) \right)$$

or on a défini $\hat{y}(t)$ par : $\hat{y}(t) = C(t) - C_0 + k \tau_0 = C_0 - k_{app} t - C_0 + k \tau_0$

$$\text{d'où : } - k_{app} \left(t - \tau_0 - \tau_1 \left(1 - e^{-(t-\tau_0)/\tau_1} \right) \right) = C_0 - k_{app} t - C_0 + k \tau_0$$

en négligeant l'atténuation exponentielle due au mélangeur ($t \gg \tau_0 + \tau_1$)

$$- k_{app} t + k_{app} \tau_0 + k_{app} \tau_1 = C_0 - k_{app} t - C_0 + k \tau_0 =$$

On a donc, dans le cas d'une réaction d'ordre 0 dans le piston :

$$k = k_{app} \cdot \left(\frac{\tau_0 + \tau_1}{\tau_0} \right)$$

b.2. Deuxième cas : réaction d'ordre un dans le piston :

Pour une réaction d'ordre un, la vitesse s'écrit : $r(C) = k C$ où k est la constante de vitesse réelle, en min^{-1} .

Dans ce cas, on observe dans notre dispositif expérimental à recirculation (cf fig 27), une décroissance de la concentration de la forme $C(t) = C_0 \exp(-k_{app}t)$.

Pour le système représenté fig ***, parcouru par un débit volumique $Q(\text{l}.\text{min}^{-1})$, le régime permanent est alors défini par :

concentration d'entrée : C_0

concentration en sortie du piston : $C_1 = C_0 \exp(-k \tau_0)$

concentration dans le mélangeur : $C = C_1$

On applique à $t = 0$ une perturbation de concentration (ou écart au régime permanent) de la forme :

$$\hat{x}(t) = C(t) - C_0 = C_0 (\exp(-k_{app}t) - 1), \text{ de transformée de Laplace } U(s) = \frac{C_0}{s + k_{app}} - \frac{C_0}{s}$$

L'application de la fonction de transfert du système permet de recueillir en sortie la perturbation résultante :

$$\hat{y}(t) = C(t) - C(0) = C(t) - C_1 = C(t) - C_0 \exp(-k \tau_0), \text{ de transformée de Laplace } Y(s)$$

Dans l'espace de Laplace on a donc :

$$Y(s) = G(s) U(s) = \frac{\exp(-s\tau_0)}{1 + \tau_1 s} U(s) = \left(\frac{C_0}{s + k_{app}} - \frac{C_0}{s} \right) \frac{\exp(-s\tau_0)}{1 + \tau_1 s}$$

$$\begin{aligned} Y(s) &= \frac{C_0 \exp(-k\tau_0)}{\tau_1} \left(\frac{1}{s + k_{app}} - \frac{1}{s} \right) \frac{e^{-s\tau_0}}{\frac{1}{\tau_1} + s} \\ &= \frac{C_0 \exp(-k\tau_0) \exp(-s\tau_0)}{\tau_1} \left(\frac{1}{(s + k_{app}) \cdot \left(s + \frac{1}{\tau_1} \right)} - \frac{1}{(s) \cdot \left(s + \frac{1}{\tau_1} \right)} \right) \end{aligned}$$

$$Y(s) = \frac{C_0 \exp(-k\tau_0) \exp(-s\tau_0)}{\tau_1} \left(\left(\frac{1}{\left(\frac{1}{\tau_1} - k_{app} \right)} \right) \left(\frac{1}{(s + k_{app})} + \frac{1}{\left(s + \frac{1}{\tau_1} \right)} \right) - (\tau_1) \cdot \left(\frac{1}{(s)} - \frac{1}{\left(s + \frac{1}{\tau_1} \right)} \right) \right)$$

En revenant dans le domaine réel on a :

$$\hat{y}(t) = \frac{C_0 \exp(-k\tau_0)}{1 - k_{app} \tau_1} \left(e^{-k_{app}(t - \tau_0)} - e^{-\frac{(t - \tau_0)}{\tau_1}} \right) - \mu(t - \tau_0) C_0 e^{-k\tau_0} + C_0 e^{-k\tau_0} \exp\left(-\frac{(t - \tau_0)}{\tau_1}\right)$$

$\mu(t)$ étant la fonction échelon unité, telle que $\mu(t) = 1$ pour $t \geq 0$ et $\mu(t) = 0$ pour $t < 0$

on a donc :

$$\hat{y}(t + \tau_0) = \frac{C_0 \exp(-k\tau_0)}{1 - k_{app} \tau_1} \left(e^{-k_{app}(t)} - e^{-\frac{(t)}{\tau_1}} \right) - C_0 e^{-k\tau_0} + C_0 e^{-k\tau_0} \exp\left(-\frac{(t)}{\tau_1}\right) \quad (6)$$

or on a défini $\hat{y}(t)$ par : $\hat{y}(t) = C(t) - C_0 \exp(-k\tau_0) = C_0 \exp(-k_{app} t) - C_0 \exp(-k\tau_0)$

d'où :

$$\hat{y}(t + \tau_0) = C_0 \exp(-k_{app}(t + \tau_0)) - C_0 \exp(-k\tau_0) \quad (7)$$

En identifiant (6) et (7) et en négligeant l'atténuation exponentielle du mélangeur ($t \gg \tau_1$), on obtient

$$k = k_{app} + \frac{\ln(1 - \tau_1 k_{app})}{\tau_0}$$

ANNEXE 6 : LINEARISATION DE LA LOI CINETIQUE D'ADSORPTION

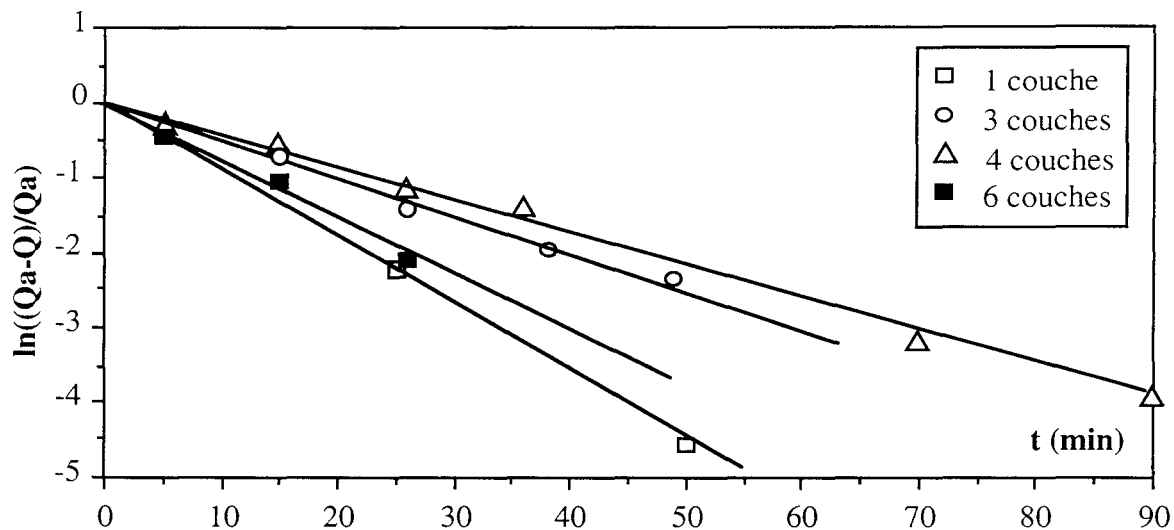


Figure IV.40 : linéarisation de la loi cinétique d'adsorption sur des dépôts de gel n°1

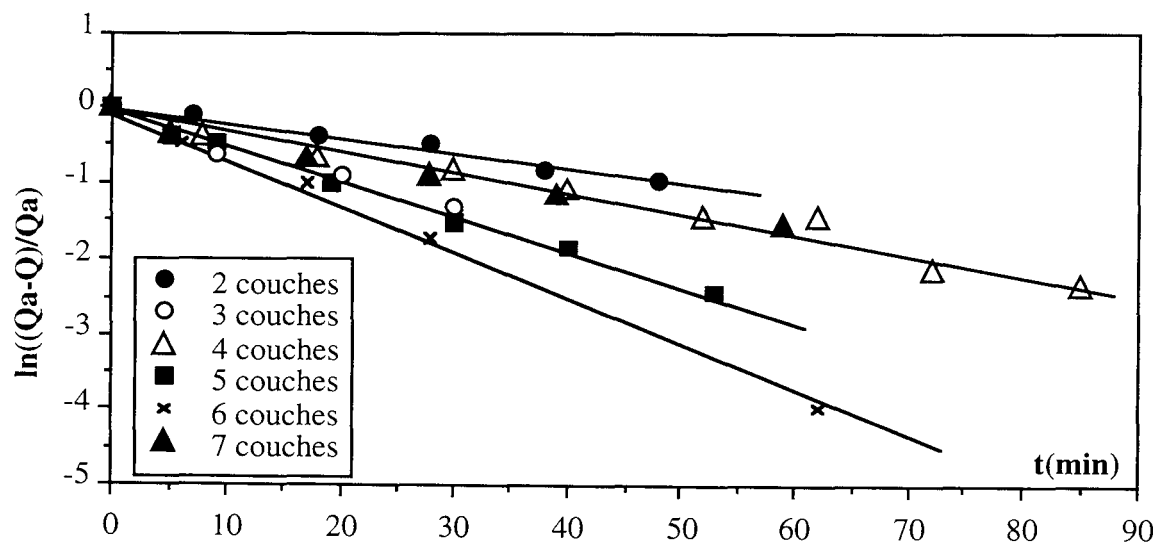


Figure IV.41 : linéarisation de la loi cinétique d'adsorption sur des dépôts de gel n°2

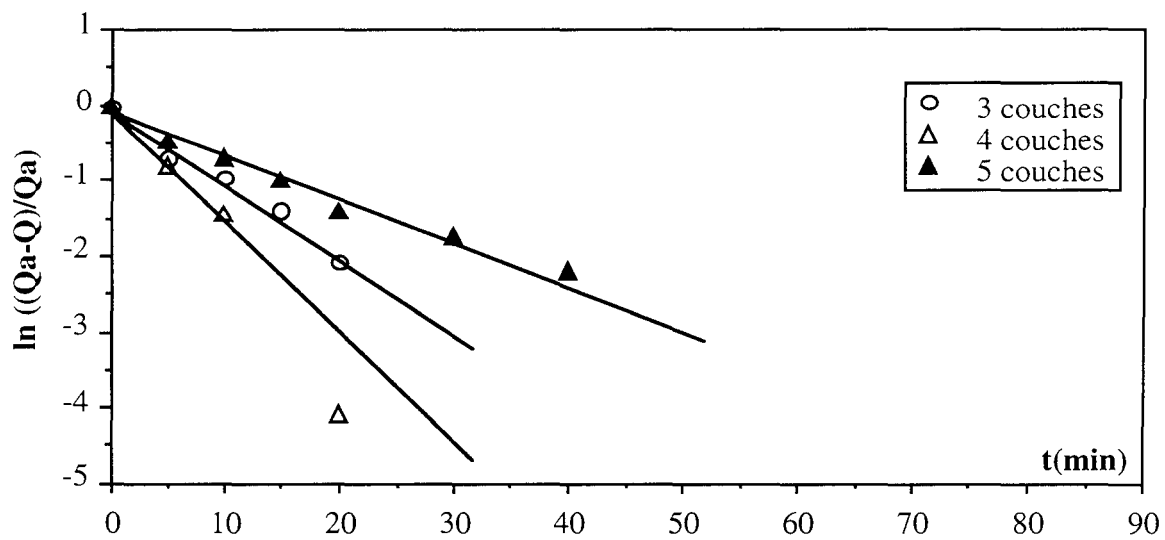


Figure IV.42 : linéarisation de la loi cinétique d'adsorption sur des dépôts Degussa P25

ANNEXE 7 : VITESSES D'ADSORPTION ET DE LA PHOTODÉGRADATION DE L'ACIDE SALICYLIQUE SUR LES CATALYSEURS SUPPORTÉS

1. Cinétique d'adsorption et de Photodégradation

n°couches	mTiO ₂ (mg)	Q _{ads} (mmol)	k _{ads} (min ⁻¹)	ro _{ads} (mmol.min ⁻¹)	ro _{deg} (mmol.min ⁻¹)
1	54	1,40.10 ⁻³	9,500.10 ⁻²	1,330.10 ⁻⁴	1,300.10 ⁻⁵
2	125	2,16.10 ⁻³	5,500.10 ⁻²	1,188.10 ⁻⁴	2,600.10 ⁻⁵
3	199	3,84.10 ⁻³	4,800.10 ⁻²	1,843.10 ⁻⁴	4,400.10 ⁻⁵
4	274	4,16.10 ⁻³	4,600.10 ⁻²	1,914.10 ⁻⁴	4,500.10 ⁻⁵
5	329	3,94.10 ⁻³	5,800.10 ⁻²	2,285.10 ⁻⁴	4,900.10 ⁻⁵

Tableau IV.8 : cinétique d'adsorption et de dégradation sur les dépôts de gel n°1

n°couches	mTiO ₂ (mg)	Q _{ads} (mmol)	k _{ads} (min ⁻¹)	ro _{ads} (mmol.min ⁻¹)	ro _{deg} (mmol.min ⁻¹)
1	9	6,20.10 ⁻⁴	6,072.10 ⁻²	3,764.10 ⁻⁵	1,377.10 ⁻⁵
2	26	1,78.10 ⁻³	2,067.10 ⁻²	3,679.10 ⁻⁵	2,711.10 ⁻⁵
3	32	1,68.10 ⁻³	6,014.10 ⁻²	10,103.10 ⁻⁵	2,746.10 ⁻⁵
4	47	3,20.10 ⁻³	2,551.10 ⁻²	8,163.10 ⁻⁵	4,019.10 ⁻⁵
5	56	4,14.10 ⁻³	4,420.10 ⁻²	18,299.10 ⁻⁵	4,785.10 ⁻⁵
6	84	2,60.10 ⁻³	6,410.10 ⁻²	11,492.10 ⁻⁵	5,278.10 ⁻⁵
7	120	2,74.10 ⁻³	2,472.10 ⁻²	6,773.10 ⁻⁵	5,180.10 ⁻⁵

Tableau IV.9 : cinétique d'adsorption et de dégradation sur les dépôts de gel n°2

n°couches	mTiO ₂ (mg)	Q _{ads} (mmol)	k _{ads} (min ⁻¹)	ro _{ads} (mmol.min ⁻¹)	ro _{deg} (mmol.min ⁻¹)
1	11	2,80.10 ⁻⁴	X	X	4,739.10 ⁻⁵
2	22	5,70.10 ⁻⁴	X	X	4,943.10 ⁻⁵
3	34	8,60.10 ⁻⁴	X	X	6,666.10 ⁻⁵
4	42	1,14.10 ⁻³	X	X	5,567.10 ⁻⁵
5	53	2,00.10 ⁻³	X	X	7,919.10 ⁻⁵

Tableau IV.10 : cinétique d'adsorption et de dégradation sur les dépôts de P25 non calcinés

(Le suivi de la cinétique d'adsorption n'a pas été effectué pour ces dépôts.)

n°couches	mTiO ₂ (mg)	Q _{ads} (mmol)	k _{ads} (min ⁻¹)	r _{0ads} (mmol.min ⁻¹)	r _{0deg} (mmol.min ⁻¹)
1	8	3,20.10 ⁻⁴	0,328	1,049.10 ⁻⁴	3,680.10 ⁻⁵
2	20	3,70.10 ⁻⁴	0,185	6,845.10 ⁻⁵	5,600.10 ⁻⁵
3	34	5,50.10 ⁻⁴	0,102	5,610.10 ⁻⁵	8,320.10 ⁻⁵
4	42	6,00.10 ⁻⁴	0,215	1,290.10 ⁻⁴	6,960.10 ⁻⁵
5	48	1,01.10 ⁻³	0,136	1,380.10 ⁻⁴	7,600.10 ⁻⁵

Tableau IV.11 : cinétique d'adsorption et de dégradation sur les dépôts de P25 calcinés

n°couches	mTiO ₂ (mg)	Q _{ads} (mmol)	k _{ads} (min ⁻¹)	r _{0ads} (mmol.min ⁻¹)	r _{0deg} (mmol.min ⁻¹)
1	42	8,00.10 ⁻⁴	0,107	8,573.10 ⁻⁵	5,965.10 ⁻⁵

Tableau IV.12 : cinétique d'adsorption et de dégradation sur le dépôt de P25 sur verre prétraité.

2. Vitesses spécifiques d'adsorption et de photodégradation

nb couches	mTiO ₂ (mg)	Q _{ads} (mmol/gTiO ₂)	r _{0deg} (mmol.min ⁻¹ .gTiO ₂)	r _{0deg} /Q _{ads} (min ⁻¹)
1	54	2,60.10 ⁻²	2,41.10 ⁻⁴	9,27.10 ⁻³
2	125	1,73.10 ⁻²	2,10.10 ⁻⁴	12,10.10 ⁻³
3	199	1,93.10 ⁻²	2,21.10 ⁻⁴	14,54.10 ⁻³
4	274	1,52.10 ⁻²	1,82.10 ⁻⁴	11,97.10 ⁻³
5	329	1,20.10 ⁻²	1,49 .10 ⁻⁴	12,42.10 ⁻³

Tableau IV.13 : Quantité adsorbée et vitesse de dégradation spécifiques sur les dépôts de gel n°1

nb couches	mTiO ₂ (mg)	Q _{ads} (mmol/gTiO ₂)	r _{0deg} (mmol.min ⁻¹ .gTiO ₂)	r _{0deg} /Q _{ads} (min ⁻¹)
1	9	6,90.10 ⁻²	1,53.10 ⁻³	22,22.10 ⁻³
2	26	6,85.10 ⁻²	1,04.10 ⁻³	15,23.10 ⁻³
3	32	5,25.10 ⁻²	8,58.10 ⁻⁴	16,34.10 ⁻³
4	47	6,80.10 ⁻²	8,55.10 ⁻⁴	12,56.10 ⁻³
5	56	7,40.10 ⁻²	8,54.10 ⁻⁴	11,56.10 ⁻³
6	84	3,10.10 ⁻²	6,28.10 ⁻⁴	20,30.10 ⁻³
75	120	2,30.10 ⁻²	4,32.10 ⁻⁴	18,90.10 ⁻³

Tableau IV.14 : Quantité adsorbée et vitesse de dégradation spécifiques sur les dépôts de gel n°2

nb couches	mTiO ₂ (mg)	Q _{ads} (mmol/gTiO ₂)	r _{0deg} (mmol.min ⁻¹ .gTiO ₂)	r _{0deg} /Q _{ads} (min ⁻¹)
1	11	2,54.10 ⁻²	4,31.10 ⁻³	16,92.10 ⁻²
2	22	2,60.10 ⁻²	2,25.10 ⁻³	8,67.10 ⁻²
3	34	2,53.10 ⁻²	1,96.10 ⁻³	7,75.10 ⁻²
4	42	2,71.10 ⁻²	1,33.10 ⁻³	4,88.10 ⁻³
5	53	3,80.10 ⁻²	1,49 .10 ⁻³	3,96.10 ⁻³

Tableau IV.15 : Quantité adsorbée et vitesse de dégradation spécifiques sur les dépôts P25 non calciné

nb couches	mTiO ₂ (mg)	Q _{ads} (mmol/gTiO ₂)	r _{0deg} (mmol.min ⁻¹ .gTiO ₂)	r _{0deg} /Q _{ads} (min ⁻¹)
1	8	4,00.10 ⁻²	4,60.10 ⁻³	11,50.10 ⁻²
2	20	1,85.10 ⁻²	2,80.10 ⁻³	15,15.10 ⁻²
3	34	1,62.10 ⁻²	2,455.10 ⁻³	15,13.10 ⁻²
4	42	1,43.10 ⁻²	1,66.10 ⁻³	11,60.10 ⁻³
5	48	2,10.10 ⁻²	1,58 .10 ⁻³	7,52.10 ⁻³

Tableau IV.16 : Quantité adsorbée et vitesse de dégradation spécifiques sur les dépôts de P25 calciné

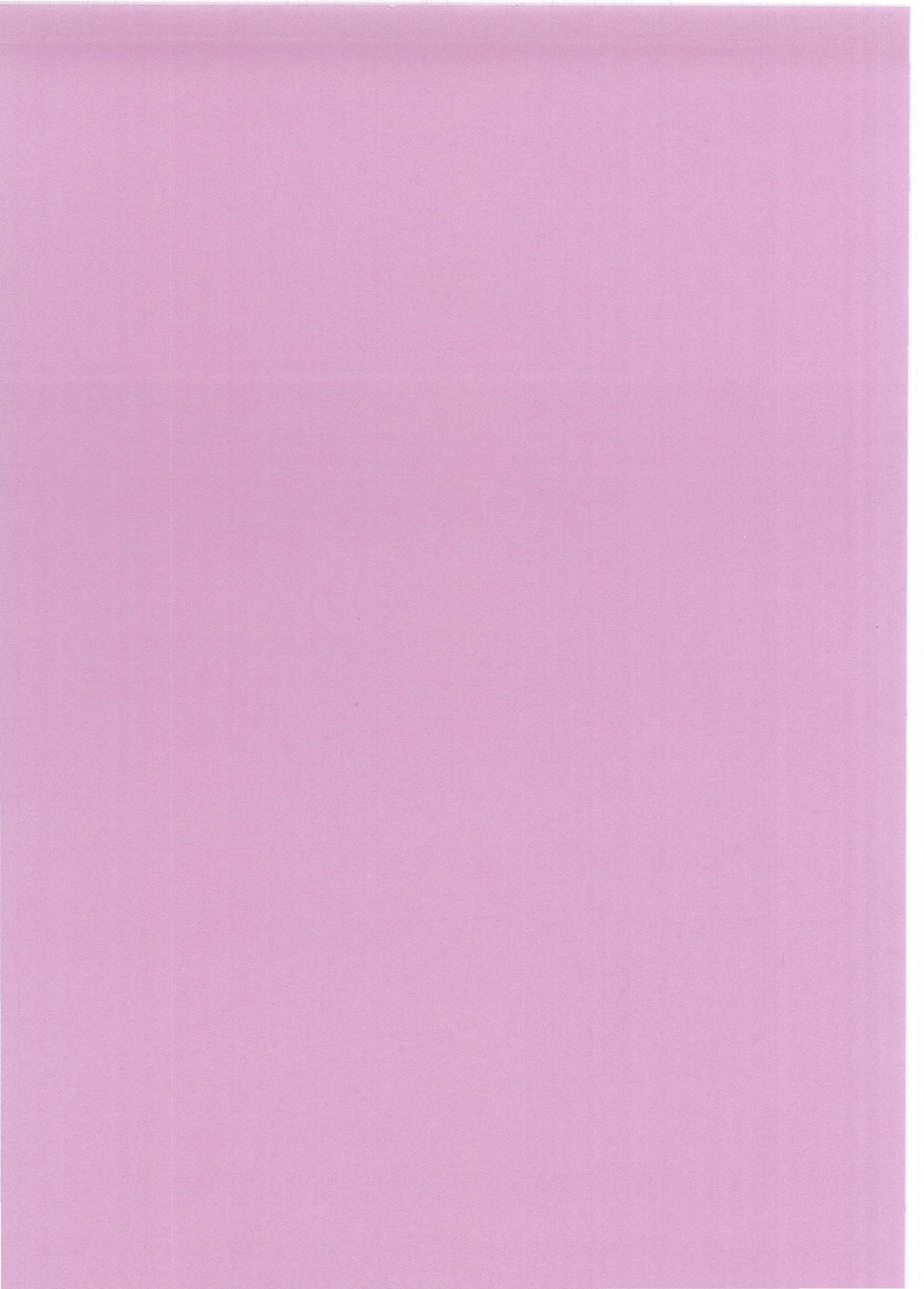
nb couches	mTiO ₂ (mg)	Q _{ads} (mmol/gTiO ₂)	r _{0deg} (mmol.min ⁻¹ .gTiO ₂)	r _{0deg} /Q _{ads} (min ⁻¹)
1	42	1,90.10 ⁻²	1,420.10 ⁻³	11,50.10 ⁻²

Tableau IV.17 : Quantité adsorbée et vitesse spécifiques sur le P25 déposé sur verre prétraité par HF

**ANNEXE 8 : COMPARAISON DES VITESSES D'ADSORPTION ET DE DÉGRADATION
PHOTOCATALYTIQUE**

Nature du dépôt	Nombre de couches	mTiO ₂ (mg)	r _{0deg} /r _{0ads}	r _{0degmax} (mmol.min ⁻¹)	η = r _{0deg} /r _{0deg,max}
Gel 1	1	54	0,10	1,44.10 ⁻⁵	0,90
Gel 1	2	125	0,22	3,33.10 ⁻⁵	0,78
Gel 1	3	199	0,24	5,78.10 ⁻⁵	0,76
Gel 1	4	274	0,24	5,89.10 ⁻⁵	0,76
Gel 1	6	329	0,21	6,23.10 ⁻⁵	0,76
Gel 2	1	9	0,37	2,23.10 ⁻⁵	0,63
Gel 2	2	26	0,73	1,01.10 ⁻⁴	0,27
Gel 2	3	32	0,27	3,78.10 ⁻⁵	0,73
Gel 2	4	47	0,49	7,85.10 ⁻⁵	0,51
Gel 2	5	56	0,26	6,51.10 ⁻⁵	0,74
Gel 2	6	84	0,46	9,84.10 ⁻⁵	0,54
Gel 2	7	120	0,77	2,24.10 ⁻⁴	0,23
P25 -verre lisse	1	8	0,83	2,20.10 ⁻⁴	0,17
P25 -verre lisse	4	42	0,54	1,53.10 ⁻⁴	0,46
P25 -verre lisse	5	48	0,55	1,69.10 ⁻⁴	0,45
P25 -verre traité	1	42	0,69	1,89.10 ⁻⁴	0,31

Tableau IV.19



CONCLUSIONS
et
PERSPECTIVES

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La photocatalyse appliquée au traitement de l'eau est un domaine prometteur qui suscite actuellement l'intérêt de nombreuses équipes de recherche. Dans ce contexte, la contribution que nous avons voulu apporter concerne la conception des réacteurs photocatalytiques plutôt que l'étude mécanistique de la photodégradation de composés particuliers.

Dans la perspective de mettre au point des réacteurs photocatalytiques à lit fixe, qui faciliteraient l'application plus pratique du procédé, nous avons comparé deux méthodes de réalisation de catalyseurs supportés de dioxyde de titane, à savoir la méthode sol-gel, et la déposition directe de TiO_2 commercial. Nous avons réalisé par ces techniques des catalyseurs supportés comportant plusieurs couches de dépôt, et étudié l'effet de l'augmentation de la masse de catalyseur déposée sur les performances.

Nous nous sommes attachés à caractériser la morphologie, les propriétés d'absorption de la lumière et l'activité photocatalytique de ces dépôts. Ces analyses ont fait appel à des techniques très particulières telles que le profilomètre optique ou la sphère intégratrice, et nous ont amené à concevoir un réacteur photocatalytique permettant de pratiquer des tests comparatifs.

D'un point de vue plus pratique, nous nous sommes également intéressé à la durée de vie des catalyseurs supportés en essayant de comprendre les mécanismes conduisant à l'adhérence entre le dépôt et son support, afin de pouvoir renforcer cette adhérence. Nous avons ainsi choisi le verre comme support, du fait de la compatibilité intéressante entre la silice et le dioxyde de titane.

Nous avons ensuite essayé d'évaluer la tenue mécanique des catalyseurs réalisés. Cette démarche est assez délicate, car il n'existe aucune norme universelle permettant de quantifier l'adhérence. Nous avons donc mis au point un montage original, où les catalyseurs étaient soumis à des conditions beaucoup plus rigoureuses que celles rencontrées dans un réacteur classique.

Notre étude nous a permis de mieux comprendre les possibilités et les limites d'application des catalyseurs supportés. Nous en rappelons ici les résultats principaux.

Les observations au microscope et au profilomètre ont montré que le Degussa P25 conduit à des dépôts plus uniformes et à des taux de recouvrement du support plus importants. Les paramètres de préparation des dépôts sol-gel permettent de jouer sur leur morphologie ce qui nous a conduit à tester deux dépôts différents.

L'étude de l'absorption de la lumière a montré qu'on n'était jamais, même pour les dépôts les plus épais, dans des conditions d'absorption totale. Les phénomènes de limitation de la vitesse de dégradation par absorption totale de l'intensité lumineuse, qui interviennent

fréquemment dans les réacteurs utilisant des suspensions de catalyseur, ne sont pas à redouter avec les catalyseurs supportés. La comparaison des performances d'un dépôt et d'une suspension a ainsi montré que le Degussa P25 avait un meilleur rendement quantique lorsqu'il était déposé, bien que les performances globales de la suspension soient meilleures, du fait d'une aire de contact supérieure entre le catalyseur et la solution.

L'absorption partielle de la lumière nous conduit par ailleurs à envisager des configurations de réacteur où plusieurs catalyseurs supportés seraient superposés, voire des supports prenant la forme de garnissages classiques. Ceci suppose par ailleurs que le support soit transparent aux longueurs d'ondes utilisées.

Les tests photocatalytiques mettent en évidence une réactivité du Degussa P25 de deux à trois fois supérieure à celle des dépôts sol-gel, probablement parce que ceux-ci sont mal cristallisés et que leur teneur en TiO_2 réellement actif est faible.

Nous avons étudié l'influence du transfert de masse sur les performances des catalyseurs supportés. Le transport externe du polluant depuis la solution vers la surface du catalyseur n'est pas un phénomène limitant dans nos conditions d'expériences.

Le transfert de masse interne a été étudié en comparant les vitesses expérimentales d'adsorption et de photodégradation de l'acide salicylique. Un premier modèle, reposant sur l'identité de tous les sites catalytiques, nous a amené à définir une vitesse de dégradation maximale atteinte en l'absence de limitations par le transfert interne. Ce modèle s'est trouvé en défaut, du fait de l'observation d'un ordre zéro pour les réactions de photodégradation catalytique, persistant pour des taux de conversion élevés.

Nous avons été amené à considérer un modèle où coexistent deux types de sites. Ce modèle à deux sites permet d'expliquer la persistance d'un ordre zéro pour la vitesse, jusqu'à un taux de conversion limite où apparaissent les limitations diffusionnelles. D'après nos évaluations, il semble que ce soit avec le Degussa P25 que ces limitations se produisent le plus tôt. L'apparition de ces limitations, et d'un ordre supérieur à zéro pour les vitesses de dégradation, pose problème pour l'élimination de polluants à l'état de traces.

Les tests d'adhérence viennent compléter ces résultats. Nous avons montré que les dépôts sol-gel ont une très bonne adhérence au support et une très bonne résistance intrinsèque. Toutefois, même pour les dépôts de Degussa P25 les plus fragiles, la perte en catalyseur constatée, dans des conditions beaucoup plus rigoureuses que celles d'un réacteur, n'excédait pas 10%.

Par un traitement à l'acide fluorhydrique du verre servant de support, nous avons considérablement augmenté l'adhérence des dépôts de P25. Les catalyseurs supportés réalisés à partir de Degussa P25 sur du verre ainsi prétraité sont en effet ceux qui résistent le mieux à une attaque par un jet d'eau puissant. Cette excellente adhérence au support s'explique, selon nous, par un renforcement de la densité de groupes OH sur le verre, permettant de créer de nombreux liens chimiques entre le support et le dioxyde de titane.

Ce résultat est très encourageant, car la déposition de Degussa P25 sur verre traité n'affecte pas ses très bonnes propriétés catalytiques. Nous avons réalisé un catalyseur supporté optimal possédant à la fois une activité catalytique élevée et une grande résistance.

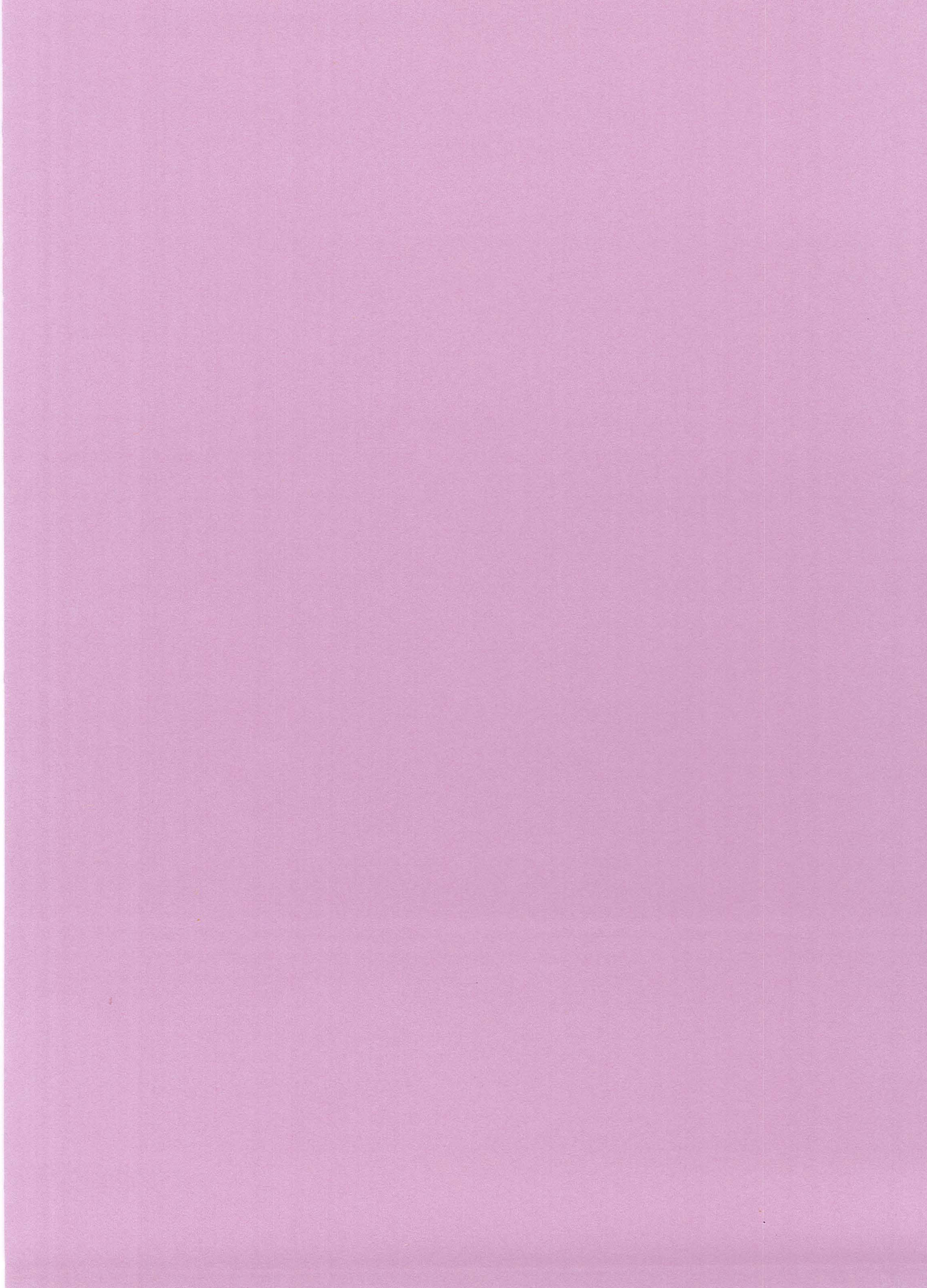
Notons également qu'il ne faut pas négliger l'intérêt de la méthode sol-gel car elle conduit à des catalyseurs supportés très solides et ouvre, par ailleurs, de vastes possibilités d'amélioration des performances catalytiques. On peut, en particulier, rechercher des conditions optimales de séchage et de calcination, afin d'obtenir une grande aire spécifique et une meilleure cristallinité.

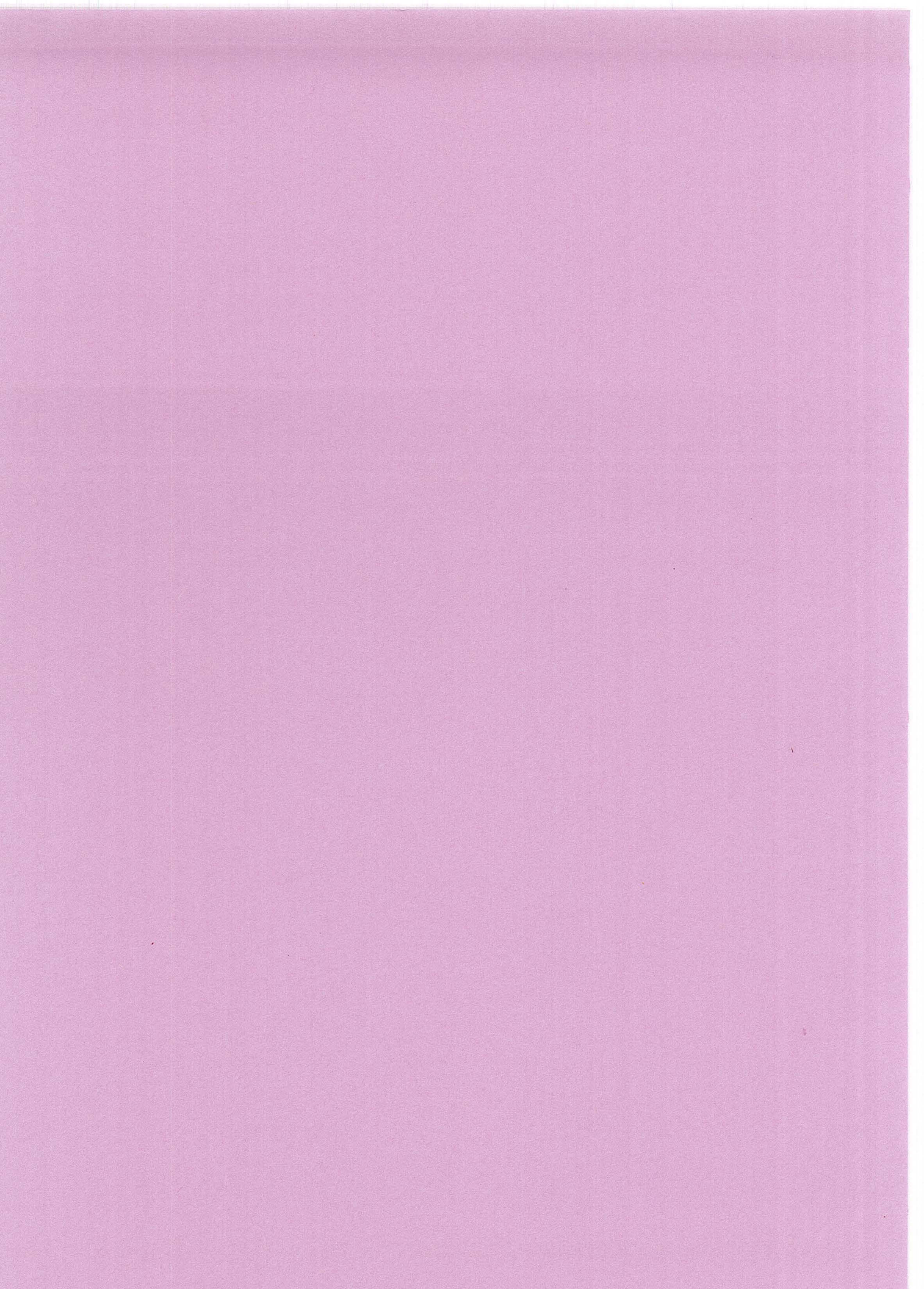
Cette étude, qui a mis en évidence les possibilités des réacteurs photocatalytiques à lit fixe, peut se poursuivre suivant plusieurs axes de recherche.

Il serait intéressant de mieux comprendre l'influence des phénomènes de transfert de masse sur la vitesse globale de dégradation observée pour les catalyseurs supportés, et d'élucider complètement l'ordre zéro observé expérimentalement. Cette étude est toutefois délicate, car l'emploi de catalyseurs supportés oblige à travailler avec de faibles masses de TiO_2 , impliquant une grande imprécision sur les vitesses d'adsorption.

Si on désire concevoir des réacteurs photocatalytiques à lit fixe, il est également important de s'intéresser aux lois phénoménologiques de diffusion de la lumière, ce qui n'a été fait jusqu'à présent que dans les réacteurs avec suspension.

Enfin, un autre domaine prometteur est le traitement photocatalytique des effluents gazeux, avec par exemple application à la désodorisation de l'air sur lit fixe.





BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- (1) O. Legrini, E. Oliveros, M. Braun; Photochemical processes for water treatment; *Chem. Rev.* 93, (1993), 671-698.
- (2) G.R. Peyton; Oxidative treatment methods for removal of organic compounds from drinking water supplies, in *Significance and treatment of volatile organic compounds in water supplies*, N.M. Ram, R.F. Christman, K.P. Cantor Editors; Lewis publishers; Chelsea, MI, (1990), 313-362.
- (3) P. Pichat (coordonateur), R.Lesclaux, P. Boule, S. Bossmann, A.M. Braun, M.T. Maurette, M.T. Oliveros, M. Bolte; *Photochimie et Environnement, Supplément à l'Actualité Chimique- La Photochimie*, (1994), 64-74.
- (4) D. Bockelmann, R. Goslich, D. Bahnemann; Preparation and characterization of novel mixed titanium/iron oxide photocatalyst for the detoxification of polluted aquifers; *Solar Thermal Energy Utilization, German studies on technology and application*, 6, final report, (1990), 397-428.
- (5) P.L. Yue; Modeling, scale-up and design of multiphasic photoreactors; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Editors, Elsevier Publisher, (1993), 495-510.
- (6) H.Y. Chen; Etude comparée de l'adsorption et de la dégradation photocatalytique de polluants des eaux; *Thèse effectuée au sein du Groupe de Recherches et Applications en Photophysique et Photochimie U.R.A. n° 328 du C.N.R.S., DCPR.-ENSIC Nancy*, (1993).
- (7) M.R. Prairie, B.M. Stange, L.R. Evans; TiO₂ photocatalysis for the destruction of organics and the reduction of heavy metals; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Editors, Elsevier Publisher, (1993), 353-363.
- (8) J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat; Heterogeneous photocatalysis : an emerging technology for water treatment; *Catalysis Today* , 17, (1993), 7-20.
- (9) J.M. Herrmann; Heterogeneous photocatalysis : an emerging technology involving multiphase systems; *Catalysis Today* 24 , (1995), 157-164.

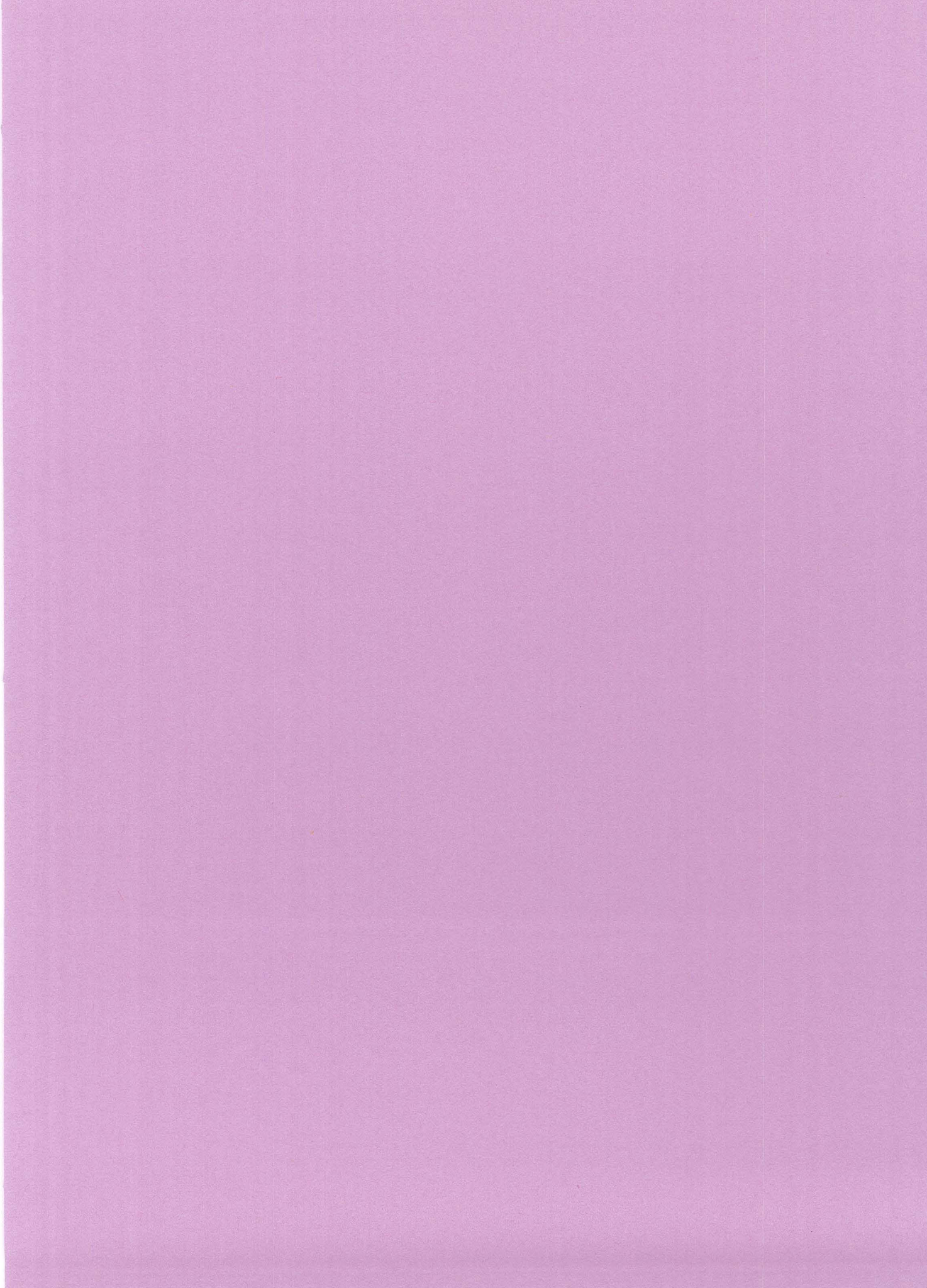
- (10) D. Bahnemann, J. Cunningham, M.A. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat, N. Serpone; Photocatalytic treatment of water; *Aquatic and surface photochemistry*, G.R. Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby Editors, Lewis Publishers (1994), Chap 21, 261-316.
- (11) D.F. Ollis, E. Pelizzetti, M. Schiavello; *Solar-assisted photocatalysis for water purification: issues, data, questions in photochemical conversion and storage of solar energy*, Eds. Kluwer, Dordrecht, (1991), 593.
- (12) A. Foissy, A. El-Attar, J.M. Lamarche; Adsorption of polyacrylic acid on titanium dioxide, *J. Colloid Interface Sci.*, 96, 275, (1983).
- (13) K. Tanaka, T. Hisanaga, A.P. Rivera; Effect of crystal form on the photocatalytic degradation of pollutants; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Editors, Elsevier Publisher, (1993), 169-178.
- (14) P. Pichat, *Nov. J. Chim.*, 11, 135, (1987).
- (15) P. Pichat, C. Guillard, C. Maillard, L. Amalrc, J.C. d'Oliveira; TiO₂ photocatalytic destruction of water aromatic pollutants : intermediates, properties-degradability correlation, effects of inorganic ions and TiO₂ surface area, comparison with H₂O₂ process; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Editors, Elsevier Publisher, (1993), 207-223.
- (16) L. Aboussouan; Etude technico-économique d'un procédé d'épuration photocatalytique d'eaux usées ou polluées. Application à l'élimination du phénol dans les eaux résiduaires; *Rapport de Diplôme d'Etude Approfondie effectué au sein du Groupe de Recherches et Applications en Photophysique et Photochimie U.R.A. n° 328 du C.N.R.S., DCPR.-ENSIC Nancy*, (1995).
- (17) R.W. Matthews; Photocatalysis in water purification : possibilities, problems and prospects; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Editors, Elsevier Publisher, (1993), 121-138.
- (18) J.E. Pacheco, M. Mehos, C. Turchi, H. Link; Operation of a solar photocatalytic water treatment system at a superfund site; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Editors, Elsevier Publisher, (1993), 547-556.
- (19) J. C. d'Oliveira, G. Al-Sayyed, P. Pichat; Photodegradation of 2 and 3 chlorophenol in TiO₂ aqueous suspensions; *Environn. Sci. Technol.*, 24, (1990), 990-996.

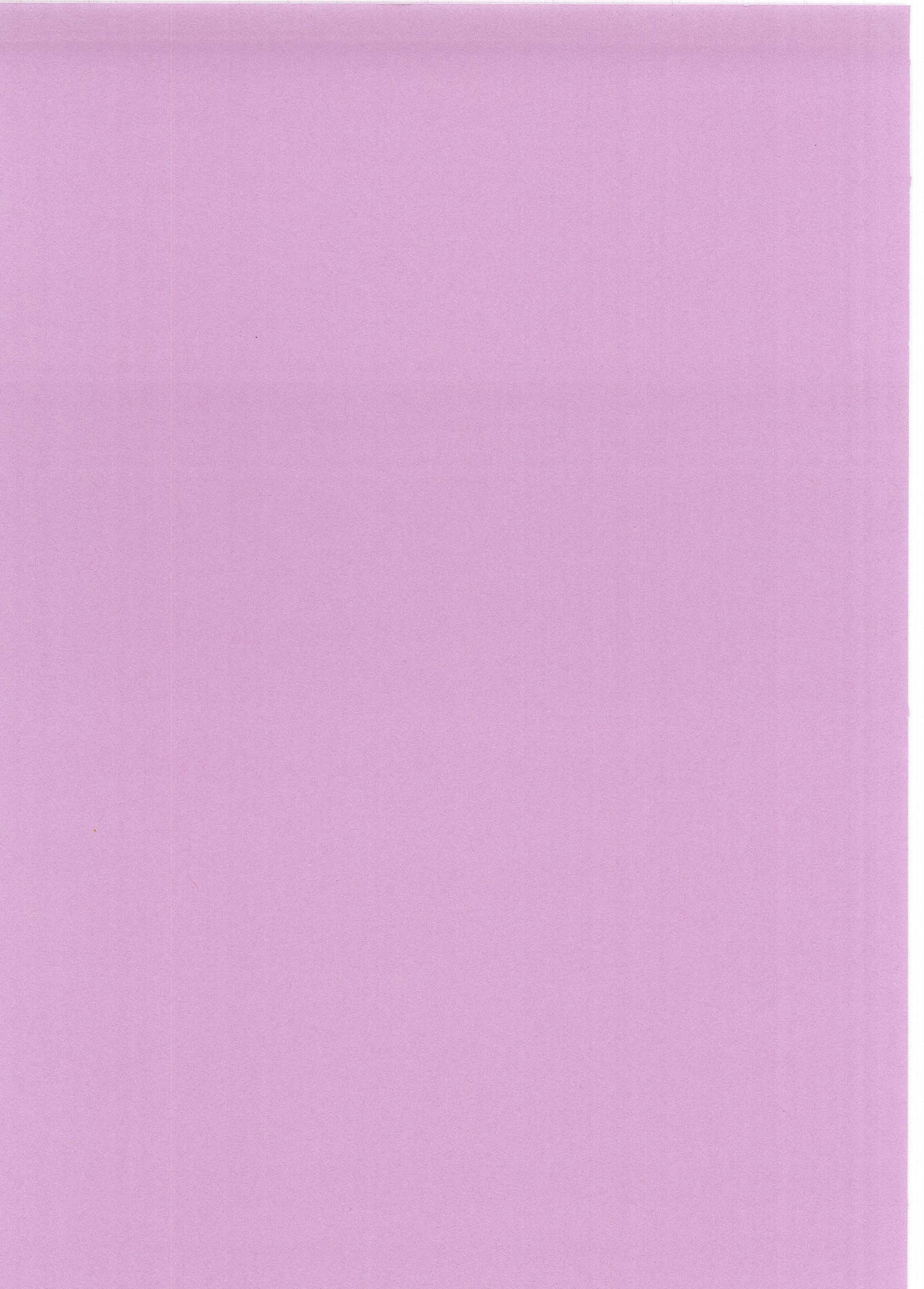
- (20) C. Maillard-Dupuy, C. Guillard, H. Courbon, P. Pichat; Kinetics and products of the TiO₂ Photocatalytic degradation of pyridine in water; *Environn. Sci. Technol.*, 28, (1994), 2176-2183.
- (21) C. Maillard-Dupuy, C. Guillard, P. Pichat; The degradation of nitrobenzene in water by photocatalysis over TiO₂ : kinetics and products, simultaneous elimination of benzamide or phenol or Pb²⁺ cations; *New J. Chem.*, 18, (1994), 941-948.
- (22) J.C. d'Oliveira, C. Minero, E. Pelizetti, P. Pichat; Photodegradation of dichlorophenol and trichlorophenol in TiO₂ aqueous suspensions : kinetic effect of the position of the Cl atom and identification of the intermediates; *J. Photobiol. A : Chem.*, 72, (1993), 261-267.
- (23) P. Pichat, J.C. d'Oliveira, J.F. Maffre, D. Man; Destruction of 2,4 dichlorophenoxyethanoic acid (2, 4-D) in water by TiO₂-UV, H₂O₂-UV or direct photolysis; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Editors, Elsevier Publisher, (1993), 683-688.
- (24) M. Kerzhentsev, C. Guillard, J.M. Herrmann, P. Pichat; TiO₂ photosensitized degradation of the insecticide tetrachlorvinphos ((Z)-2-chloro-1 (1,4,5-trichlorophenyl) ethenyl dimethyl phosphate); *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Editors, Elsevier Publisher, (1993), 601-606.
- (25) Michael Hilgendorff, Marcus Hilgendorff, D. Bahnemann, Reductive photocatalytic elimination of tetrachloromethane on platinized titanium dioxide in aqueous suspensions, *Proceeing of the symposium on Environmental Aspects of Electrochemistry and Photoelectrochemistry*, Vol 93-18, 112-121.
- (26) D. Bahnemann, D. Bockelmann, R. Golish; Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions; *Solar Energy Materials*, 24, (1991), 564-583.
- (27) M. Lindner, D. Bahnemann, B. Hirthe, W.D. Griebler; Solar water detoxification : novel TiO₂ powders as highly active photocatalysts; *The American Society of Mechanical Engineers*, reprinted from *Solar Engineering*, W.B. Stine, T. Tanaka, D.E. Claridge Editors, Book n° HO932A, (1995).
- (28) J.P. Percherancier, R.Chapelon, B. Pouyet; Semi-conductor-sensitized photodegradation of pesticides in water : the case of carbetamide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 87, (1995), 261-266.

- (29) R.W. Matthews, *Solar Energie* , 38, 405, (1987).
- (30) A. Scalfani, A. Brucato and L Rizzati; Mass Transfer Limitation in Packed Bed Photoreactor used for Phenol Removal; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Editors, Elsevier Publisher, (1993), 533-545.
- (31) R.W. Matthews; Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide; *J. Phys. Chem.*, 91, (1987), 3328-3333.
- (32) D. Bockelmann, R. Golish, D. Weichgrebe, D. Bahnemann; Solar detoxification of polluted water : comparing the efficiencies of a parabolic trough reactor and a novel thin-film fixed bed reactor; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Editors, Elsevier Publisher, (1993), 771-788.
- (33) C. Turchi, M. Mehos, J. Pacheco; Design issues for solar driven photocatalytic systems; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Editors, Elsevier Publisher, (1993), 789-794.
- (34) N. Muradov; Solar detoxification of nitroglycerine -contaminated water using immobilized titania; *Solar Energy*; 52; (1994), 283-288.
- (35) W.A. Zeltner, C.G. Hill, M.A. Anderson; Supported titania for photodegradation; *American Chemical Society, Chemtech*, (may 1993), 21-28.
- (36) Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, Vol. 7, Matériaux composites à base de polymères, *GFP Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères*..
- (37) Yong-Kook Choi, Seong-Seob Seo, Ki-Hyung Chjo; Thin titanium dioxide film electrodes prepared by thermal oxidation; *J. Electrochem. Soc.*, 139, 7, (july 1992), 1803-1807.
- (38) I. Vaquila, M. Passegi Jr, J. Ferron; Oxide stoichiometry in the early stages of titanium oxidation at low pressure; *J. Phys. : Condens. Matter* , 5, (1993), A157-A158.
- (39) J. W. Diggle, Scaling processes with formation of thick protective layers, *Oxide and oxide Films*, Marcel Dekker Inc, New York, (1973).

- (40) P.H. Morton, W.M. Baldwin, *Trans. ASM*, 44, 1004, (1952).
- (41) R. Olier, P. Cléchet, C. Martelet, J.R. Martin; Influence des conditions de préparation de surfaces de titane sur la formation de couches anodiques d'oxyde; *Journal of the less common metals*, 69, (1980), 73-80.
- (42) A. Cagnaire, J. Joseph, G. Charlot, C.R. Acad; Chimie physique atomique et moléculaire. Propriétés optiques du titane et de l'oxyde formé électrochimiquement par oxydation anodique; Sc. Paris, t 293 (12 octobre 1981), série II. 357-359.
- (43) L. Arsov, M. Froelicher, A. Hugo-Le Goff; Oxidation anodique du titane en solution sulfurique : nature, épaisseur et indice de réfraction des films formés; *Journal de chimie physique*, 72, 3, (1975).
- (44) J.C. André, S. Corbel; Stéréophotolithographie Laser; *Ed. Polytechnia Paris*, (1994).
- (45) C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel Science-The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Academic Press, New-York, (1990).
- (46) D.A. Ward, E.I. Ko; Preparing Catalytic Material by the sol-gel method, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, (1995), 421-433.
- (47) M. Kallala, C. Sanchez, B. Cabane; Structure of inorganic polymers in sol-gel process based on titanium dioxide; *The American Physical Society*, 48, 5, (nov 1993), 3692-3704.
- (48) G.Dagan, M. Tomkiewicz; TiO₂ aerogels for photocatalytic decontamination of aquatic environments, *Journal of Physical Chemistry*, 97, (dec. 1993).
- (49) M. Tomkiewicz, G. Dagan, Z. Zhu; Morphology and photocatalytic activity of TiO₂ aerogels, *Research on Chemical Intermediates*, 20, (1994).
- (50) M. Tomkiewicz, G. Dagan, Preparation and characterization of TiO₂ aerogels for use as photocatalysts, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 175, (oct.1994).

- (51) M. Schneider, A. Baiker; Aerogels in catalysis, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 37, (1995), 515-556.
- (52) A. Mills, C.E. Holland, R.H. Davies, D. Worsley; Photomineralization of salicylic acid : a kinetic study; *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 83, (oct. 1994).
- (53) V. Sukharev, A. Wold, Y.M. Gao, K. Dwight; Photoassisted decomposition of salicylic acid on TiO₂ and Pd/TiO₂ films, *Journal of Solid State Chemistry*, 119 (nov. 1995).
- (54) Bahnemann et coll, communication privée.
- (55) N; Midoux; Mécanique et Rhéologie des Fluides en Génie Chimique, *Lavoisier Tec et Doc*, (1988).
- (56) J.G. Szezechowski; A Taylor Vortex reactor for heterogeneous photocatalysis, *Chemical Engineering Science*, 50, (1995), 3163-3173.
- (57) J.Villiermaux; Génie de la Réaction Chimique - Conception et Fonctionnement des Réacteurs, *Lavoisier Tec et Doc*, (1993).
- (58) S.M.Ould Mame; Adsorption et dégradation photocatalytique sur catalyseur supporté; *Rapport de Diplôme d'Etude Approfondie effectué au sein du Groupe de Recherches et Applications en Photophysique et Photochimie U.R.A. n° 328 du C.N.R.S., DCPR.-ENSIC Nancy*, (1995).
- (59) M.E. Edwards, C.M. Villa, C.G. Hill Jr., T.W. Chapman, Effectiveness factors for photocatalytic reactions occurring in planar membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, (1996), 712-720.





ABSTRACT

The aim of the study was to design and test deposited titanium dioxide (TiO_2) catalysts, to be used in a reactor for the treatment of waste water by photocatalytic degradation.

Two types of deposits have been studied : "direct" deposit from a suspension of TiO_2 and deposit by firing of a precursor gel from acid hydrolysis of titanium tetraisopropoxide. Two varieties of the latter have been prepared, "fine and "coarse". Various thicknesses have been obtained by successive coats.

Deposits have been characterised by optical and electron microscopy, optical profilometry and specific area. Anatase has been identified in the deposits from a precursor. The "coarse" deposit is not uniform due to shrinking during the drying stage. The "fine " and "direct" deposits are more uniform. Light absorption has been measured using an integrating sphere. A lower absorbance of the deposits though precursor could be due to lack in crystal phase.

Photocatalytic properties have been determined using an original reactor, salicylic acid being used as a model pollutant. Adsorption was studied prior any photocatalytic degradation. Comparative degradation rates have been obtained with the various deposits but those from a precursor require a higher thickness. Comparison with adsorption kinetics show that "direct" deposit is liable to an internal mass-transfer limitation. The adhesion of the deposits has been estimated using an original set-up where there were subjected to a jet of water and by their resistance to the ripping of an adhesive tape. Deposits from a precursor exhibit a better adhesion than "direct" deposits. Advantages of both types of deposits are balanced and choosing between those will depend on the possibility of improving the deficiencies.

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur POUYET Bernard, Professeur, Université Claude Bernard Lyon I,
Monsieur BAHNEMANN Detlef, Chef de Département, Université de Hannover.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame RAKOTOZAFIARISON-DORION Catherine

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Etude de catalyseurs déposés pour réacteur photocatalytique de
traitement des eaux."**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

Spécialité : **"GÉNIE DES PROCÉDÉS"**

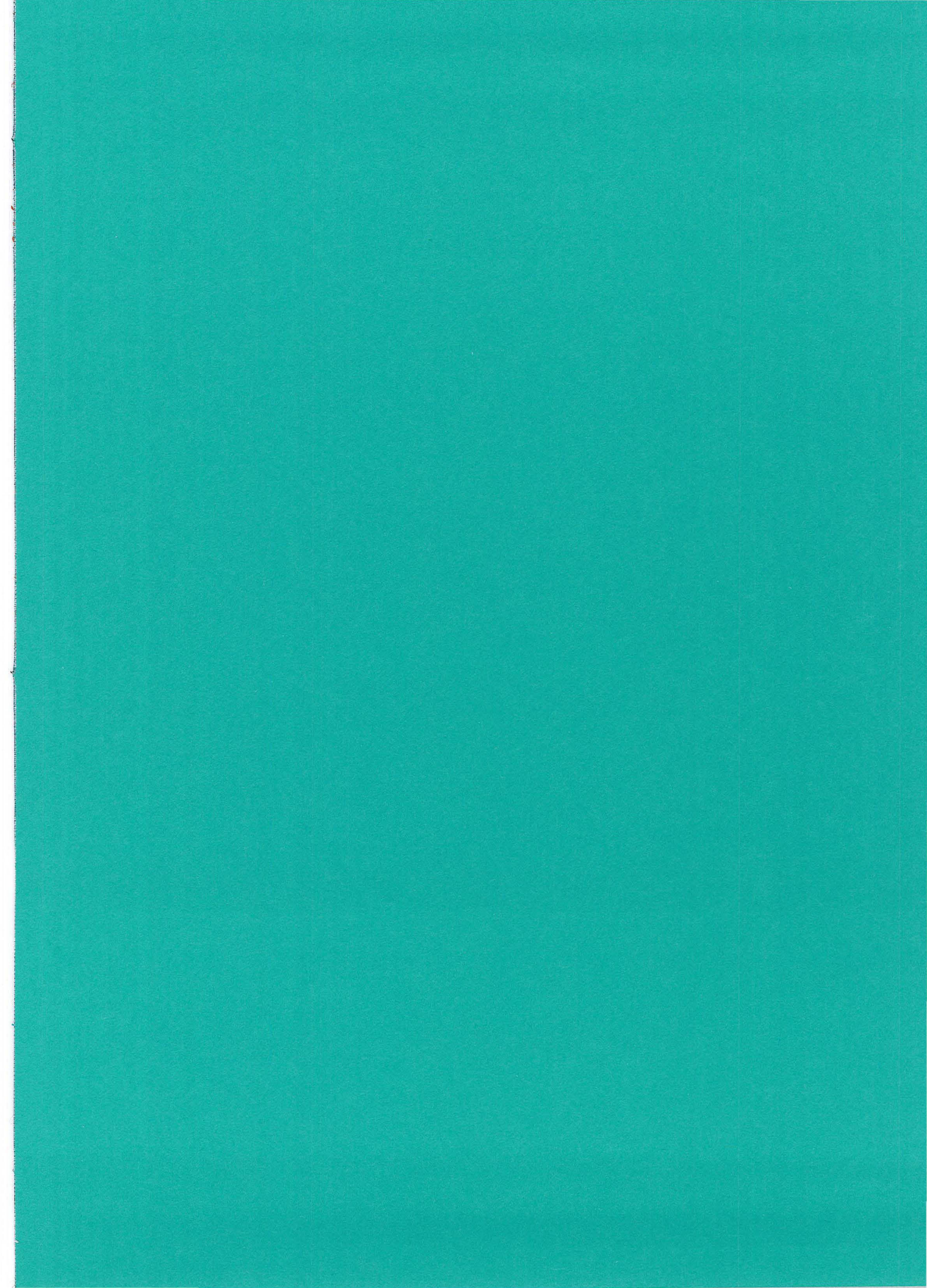
Fait à Vandoeuvre le, **18 Novembre 1996**

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. L. L. L. L. L.
DE
LORRAINE
NANCY



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE L.
FORET-DE-HAY
BOITE POSTALE
F - 5 4 5 0
VANDŒUVRE CEDEX



RESUME

L'objet du travail a été de réaliser et de tester des catalyseurs de dioxyde de titane (TiO_2) déposés destinés à être mis en oeuvre dans un réacteur de traitement des eaux par dégradation photocatalytique.

Deux types de dépôts ont été envisagés : d'une part un dépôt "direct" par simple contact d'une suspension de TiO_2 commercial, et d'autre part un dépôt avec précurseur, par calcination d'un gel de TiO_2 obtenu par hydrolyse acide du tétraisopropoxyde de titane. Deux variétés de ce dernier type de dépôt, "fin" et "grossier" ont été réalisées. Différentes épaisseurs ont été obtenues par des dépôts successifs.

Les dépôts ont été caractérisés par microscopies optique et électronique, profilométrie optique et aire spécifique. La présence d'anatase dans les dépôts par précurseur a été confirmée. Le dépôt "grossier" est peu uniforme du fait d'une contraction au séchage. Le dépôt "fin" et le dépôt "direct" sont plus uniformes. L'absorption de la lumière par les dépôts a été réalisée avec une sphère intégratrice. Un pouvoir absorbant moins élevé des dépôts par précurseur est attribué à l'état de cristallinité.

Les propriétés photocatalytiques des dépôts ont été testées grâce à un réacteur original, l'acide salicylique étant choisi comme modèle de polluant. Avant chaque dégradation photocatalytique, l'adsorption a été étudiée dans l'obscurité. Si des vitesses de dégradation semblables ont été atteintes avec les différents dépôts, ceux par précurseur nécessitent une plus grande épaisseur. La comparaison avec la cinétique d'adsorption indique que le dépôt "direct" est sujet à une limitation cinétique par le transport interne. La tenue des dépôts a été estimée par un montage original soumettant le dépôt à un jet d'eau et par la résistance à l'arrachement d'adhésif. Les dépôts par précurseur présentent une meilleure adhérence que le dépôt direct. En conclusion, les avantages des deux types de dépôt sont partagés et un choix entre ces deux méthodes dépendra des possibilités d'améliorations des propriétés déficientes.